



# Dynamique des nutriments en Méditerranée : des campagnes océanographiques aux flotteurs Bio-Argo

Orens Pasqueron de Fommervault

## ► To cite this version:

Orens Pasqueron de Fommervault. Dynamique des nutriments en Méditerranée : des campagnes océanographiques aux flotteurs Bio-Argo. Océanographie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066471 . tel-01332478

**HAL Id: tel-01332478**

**<https://theses.hal.science/tel-01332478>**

Submitted on 16 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France

*Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer*

# **Dynamique des nutriments en Méditerranée : des campagnes océanographiques aux flotteurs Bio-Argo**

Par PASQUERON DE FOMMERVAULT Orens

Thèse de doctorat spécialité : Océan Atmosphère, Climat  
et Observations Spatiales

Dirigée par : MIGON Christophe et D'ORTENZIO Fabrizio

Présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2015

Devant le jury composé de :

M. MIHALOPOPOULOS Nikolaos	Professeur	Rapporteur
Mme PINAZO Christelle	Maître de Conférences	Rapporteur
M. MANGIN Antoine	Directeur Scientifique	Examineur
M. NIVAL Paul	Professeur Émérite	Examineur
M. RAIMBAULT Patrick	Directeur de Recherche	Examineur



Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France

*Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer*

**Dynamique des nutriments en Méditerranée :  
des campagnes océanographiques  
aux flotteurs Bio-Argo**

Par PASQUERON DE FOMMERVAULT Orens

Thèse de doctorat spécialité : Océan Atmosphère, Climat  
et Observations Spatiales

Dirigée par : MIGON Christophe et D'ORTENZIO Fabrizio

Présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2015

Devant le jury composé de :

M. MIHALOPOPOULOS Nikolaos	Professeur	Rapporteur
Mme PINAZO Christelle	Maître de Conférences	Rapporteur
M. MANGIN Antoine	Directeur Scientifique	Examineur
M. NIVAL Paul	Professeur Emérite	Examineur
M. RAIMBAULT Patrick	Directeur de Recherche	Examineur



MLD Redfield  
Méditerranée  
NAOS phytoplankton données  
saisonnier subtropical  
flotteur Bio-Argo  
diffusion atmosphère silicate  
sec océan  
pluie phosphate  
climatologie SUNA  
cycle base MOOSE  
RemOcean  
nitracline  
nitrate  
CQ  
nutriment  
tempéré  
dissous RemoCean  
ACRI mélange  
calibration

## Remerciements

Merci en premier lieu au directeur de l'Observatoire Océanologique de Villefranche-sur-Mer, Gaby Gorsky, et au directeur du Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Antoine Sciandra, pour leur accueil.

Je remercie pour la réalisation de ce travail mes deux directeurs de thèse, Christophe Migon et Fabrizio D'Ortenzio. Merci de votre confiance durant ces trois années, et merci de m'avoir soutenu, chacun à votre manière, dans ce projet.

Je tiens également à remercier la société ACRI-ST, qui a financé cette thèse dans le cadre d'une convention CIFRE, et plus particulièrement Antoine Mangin qui a encadré mon travail avec un œil critique et bienveillant. Merci aussi à Chloé et Pierre, pour leur accueil chaleureux, et Romain Serra pour sa collaboration et ses qualités humaines.

\*\*\*

Je remercie ensuite, tout particulièrement, les membres de mon jury. Merci à Christelle Pinazo et Nikolaos Mihalopopoulos qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci à Patrick Raimbault, Paul Nival et Antoine Mangin d'en être les examinateurs.

Je remercie par ailleurs les membres de mon comité de thèse, Pascal Morin et Maurizio Ribera d'Alcalá, pour leur contribution à ce travail. Merci Maurizio d'avoir été tant disponible. J'ai beaucoup appris à tes côtés, et garderais un excellent souvenir de nos discussions.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Hervé Claustre pour tout ce qu'il a fait pour moi, scientifiquement et humainement. Merci d'avoir soutenu mon travail et de l'avoir porté en dehors des frontières du laboratoire. Merci aussi pour ton soutien dans les moments de doute. Ma reconnaissance va aussi à Michèle Postel qui a tout fait pour que mes projets puissent se réaliser.

\*\*\*

Merci à mes colocataires du bâtiment J. Maetz : Aurélie, Emilie, Cécile, Nathalie, Thierry et Xavier. Merci à Justine de m'avoir supporté au quotidien. Merci Pascal et Carine pour votre amitié et pour ces bons moments passés ensemble. Laurent, merci de m'avoir tant de fois aidé... Merci aussi à toi Maïta, d'apporter autant d'ondes positives à ce laboratoire.

Merci à toute l'équipe OMTAB avec qui j'ai passé de joyeux moments à la « Baleine ». Merci David (et le GIS-COOK, bien sûr), Catherine, Louis, Vincent, Edouard, Julia, Grigor, Antoine, Florent et les autres, de m'avoir considéré comme l'un des vôtres (même si ..!).

Je remercie également Ken Johnson de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et pour cette extraordinaire expérience en Californie. Merci à Carole Sakamoto pour son accueil chaleureux et à Hans Jannasch et Josh Plant de m'avoir consacré de leur temps. Vos travaux ont guidé les miens.

Je dois une autre expérience inoubliable à Steph et Peggy, qui m'ont fait découvrir la Méditerranée de la plus belle manière qui soit. Je n'oublierai jamais ces dix jours en mer, passés à vos côtés.

Merci Raphaëlle, Robin et Léo, pour cet inoubliable congrès à Hawaï, et merci Nicolas, Marie et Simon pour votre aide (et votre patience aussi). Merci à toi, Héloïse de m'avoir ouvert la voie.

\*\*\*

Je ne pourrais finir sans remercier ma famille et mes amis les plus proches, qui m'accompagnent bien au-delà de cette expérience. Merci à mes parents de m'avoir permis de réaliser ce travail dans de telles conditions. Merci à ma petite sœur, qui m'a soutenu depuis les rivages du lac Victoria. J'espère que tes recherches nous délivreront de la « boule ». Merci Nadia, et tous les autres : Brice, Aaron, Esther, Sarah, Papeu, Michael, Karen, Joshua et Zachary. Je mesure chaque jour la chance de vous avoir à mes côtés. Merci Ima de veiller sur moi, à ta façon. Merci aussi à ma belle-famille, Nadine, Eric, Laurie, Dylan, et Sébastien.

Mes plus grandes pensées vont bien sûr à ma femme, Coralie, et ma fille, Norah, qui m'entourent nuit et jour et que j'aime inconditionnellement.

# Table des Matières

<b>CHAPITRE I : Processus Biogéochimiques dans les océans et spécificité de la Méditerranée</b>	<b>11</b>
<b>1. Les nutriments au cœur de l'activité biologique</b>	<b>12</b>
1.1.Utilisation des nutriments par le phytoplancton	12
1.2.Contrôle de la distribution verticale des nutriments par l'activité biologique	13
1.3.Assimilation des macro-nutriments N, P et Si par le phytoplancton	13
1.4.Modèle de Redfield et facteur limitant	14
1.5.Distribution des macro-nutriments à l'échelle mondiale	16
<b>2. Processus physiques permettant l'approvisionnement des couches de surface en nutriment</b>	<b>17</b>
2.1.La diffusion turbulente	17
2.2.Approfondissement de la couche de mélange	17
2.3.Les <i>upwelling</i> côtiers	18
2.4.Les structures de mésoéchelle	18
2.5.Les apports externes	19
<b>3. La Méditerranée : un environnement spécifique</b>	<b>20</b>
3.1.Une mer marginale	20
3.2.Distribution des macro-nutriments N, P et Si en Méditerranée	21
3.3.Conséquences de la circulation des masses d'eau sur les concentrations en nutriments	22
3.4.Circulation à mésoéchelle	24
3.5.Modifications transitoires de la circulation	24
3.6.Rôle de la MLD sur les cycles saisonniers en Méditerranée	25
3.7.L'importance des sources externes	27
3.8.Rapport N:P en Méditerranée	28
<b>4. Problématique scientifique et objectifs de la thèse</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE II : DYFAMED : 20 ans de mesures pour l'étude des nutriments en Méditerranée nord-occidentale</b>	<b>33</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>34</b>
1.1.DYFAMED : une série temporelle unique	34
1.2.Objectifs de l'étude	35

<b>2. Variabilité saisonnière des concentrations en nutriments en Méditerranée nord-occidentale</b>	<b>35</b>
2.1. Contrôle du cycle saisonnier par la MLD	35
2.2. Conséquences sur les rapports molaires	36
<b>3. Observe-t-on des changements depuis 1991 ?</b>	<b>38</b>
<b>4. Article 1</b>	<b>41</b>
<b>5. DYFAMED : une serie temporelle unique mais avec ses limites</b>	<b>55</b>

### **CHAPITRE III : Contribution du dépôt atmosphérique dans l'apport de nutriments en Méditerranée nord-occidentale** **57**

<b>1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude</b>	<b>58</b>
<b>2. Caractérisation et quantification des flux atmosphériques à la station du Cap Ferrat</b>	<b>59</b>
<b>3. Contribution relative de l'atmosphère dans l'apport de nutriments dans les eaux de surface</b>	<b>60</b>
3.1. Estimation de l'apport par mélange hivernal	60
3.2. Bilans élémentaires	61
<b>4. Impact potentiel sur le rapport N:P marin et la production primaire</b>	<b>61</b>
<b>5. Article 2</b>	<b>63</b>
<b>6. Limites des résultats</b>	<b>93</b>
<b>7. Des questions encore ouvertes</b>	<b>94</b>

### **CHAPITRE IV : Calibration et contrôle qualité des données $[\text{NO}_3^-]$ mesurées par les flotteurs Bio-Argo** **95**



<b>1. Introduction</b>	<b>96</b>
1.1. Problématique scientifique et objectifs	96
1.2. Les Flotteurs profileurs : un nouvel outil d'observation	97
1.3. Mesure autonome des $[\text{NO}_3^-]$	99
<b>2. Dépendance en pression de l'algorithme TCSS</b>	<b>102</b>
2.1. Experience témoin	102
2.2. Correction appliquée	104
<b>3. Paramètres ajustés</b>	<b>106</b>
3.1. Longueur d'onde de décalage ( $w_l$ )	106
3.2. Température et salinité interpolées	108
<b>4. Post-calibration</b>	<b>108</b>
<b>5. Contrôle qualité des données <math>[\text{NO}_3^-]</math></b>	<b>109</b>
5.1. Identification des <i>spikes</i>	109

5.2. Tests diagnostiques de MBARI	110
5.3. Test regional sur les valeurs de $[\text{NO}_3^-]$	110
<b>6. Synthèse</b>	<b>111</b>
<b>CHAPITRE V : Apport des séries temporelles haute fréquence <math>[\text{NO}_3^-]</math> en Méditerranée</b>	<b>113</b>
<b>1. Problématique et objectifs scientifiques</b>	<b>114</b>
<b>2. Equipex NAOS</b>	<b>115</b>
<b>3. Cycles saisonniers des <math>[\text{NO}_3^-]</math> en Méditerranée</b>	<b>116</b>
<b>4. Modulation des cycles saisonniers par les processus haute fréquence</b>	<b>117</b>
4.1. Evènements de convection en Méditerranée Nord-occidentale	117
4.2. Rôle des structures mesoéchelle en sub-surface dans le bassin Est	118
<b>5. Article 3</b>	<b>119</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>155</b>
<b>CHAPITRE VI : Discussion générale et perspectives</b>	<b>157</b>
<b>1. Rappel des enjeux et des résultats principaux</b>	<b>158</b>
1.1. Enjeux et objectifs	158
1.2. De la méditerranée Nord-occidentale ...	158
1.3. A la méditerranée tout entière ...	159
<b>2. Limite des résultats obtenus</b>	<b>160</b>
<b>3. Perspectives</b>	<b>161</b>
3.1. Variabilité interannuelle des cycles MLD/ $[\text{NO}_3^-]$	161
3.2. Vers une meilleure compréhension des processus biogéochimiques à petite échelle	164
3.3. Les nutriments dans un contexte de changement climatique et environnemental	166
<b>ANNEXES</b>	<b>169</b>
<b>Annexe 1</b>	<b>170</b>
<b>Annexe 2</b>	<b>173</b>
<b>Annexe 3</b>	<b>174</b>
<b>Annexe 4</b>	<b>175</b>
<b>Annexe 5</b>	<b>176</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>177</b>

## Table des Figures

Figure 1   Facteur limitant la croissance du phytoplancton en période estivale .....	15
Figure 2   Localisation des principaux sous-bassins méditerranéen ..	20
Figure 3   Concentrations moyennes en nutriments en Méditerranée .....	21
Figure 4   Conséquences de la circulation sur les concentrations en nutriments en Méditerranée ....	23
Figure 5   Circulation des masses d'eau avant et pendant l'EMT .....	25
Figure 6   Climatologie de la MLD en Méditerranée .....	26
Figure 7   Cycles saisonniers du phytoplancton en Méditerranée .....	27
Figure 8   Profils de $[\text{NO}_3^-]$ disponibles par saison .....	30
Figure 9   Le Téthys II .....	34
Figure 10   Profil théorique du rapport $[\text{N}]:[\text{P}]$ dans une situation de covariation idéale .....	37
Figure 11   SCOR working group 142 .....	96
Figure 12   Flotteur Bio-Argo de type PROVOR CTS4 .....	97
Figure 13   Réseau Bio-Argo .....	98
Figure 14   Spectre d'absorption des ions bromure, hydrosulfure, nitrate et nitrite.....	99
Figure 15   Dépendance en pression de l'algorithme TCSS.....	103
Figure 16   Profil d'erreur RMS .....	106
Figure 17   Sensibilité au paramètre $w_l$ .....	107
Figure 18   Climatologie des concentrations en nitrate à la profondeur de référence 1000m .....	109
Figure 19   Représentation schématisée de RangeMax et RangeMax .....	111
Figure 20   <i>Flow chart</i> représentant les étapes de calcul et de traitement des données SUNA .....	112
Figure 21   Première vague de déploiement des flotteurs NAOS .....	115
Figure 22   Série-temporelle des apports en $\text{NO}_3^-$ dans la couche euphotique.....	117
Figure 23   Deuxième vague de déploiement des flotteurs NAOS .....	155
Figure 24   Série temporelle de la nitracline et de la MLD .....	163
Figure 25   Série temporelle de la nitracline, d'une isolume et d'une isopycne proche .....	165

# Liste des abréviations

ACRONYMES			
Chl-a	Chlorophylle a	Chlorophyll a	
DCM	Profondeur du maximum profond de Chlorophylle	Deep Chlorophyll maximum	
DIN	Azote inorganique dissous	Dissolved inorganic nitrogen	
DIP	Phosphore inorganique dissous	Dissolved inorganic phosphorus	
DISi	Silicium inorganique dissous	Dissoved inorganic silicium	
EMT	Evènement transitoire de la Méditerranée orientale	Eastern Mediterranean Transient	
LIW	Eau intermédiaire levantine	Levantine intermediate water	
MAW	Eau atlantique modifiée	Modified Atlantic water	
MDW	Eau profonde méditerranéenne	Mediterranean deep water	
ML	Couche de mélange	Mixed layer	
MLD	Profondeur de la couche de mélange	Mixed layer depth	
PN	Production nouvelle	New production	
PP	Production primaire	Primary production	
PR	Production Régénérée	Regenerated production	
SLA	Anomalie de hauteur d'eau	Sea level anomaly	
Z <sub>NO3</sub>	Nitracline	Nitracline	



## Préambule

Parmi les 92 éléments naturels présents sur terre, environ une trentaine entrent dans la composition des organismes vivants (Sturner and Elser, 2002). Ces éléments chimiques essentiels à la vie sont les nutriments. La Méditerranée présente la particularité d'être l'une des régions océaniques où les concentrations en nutriments sont les plus faibles au monde. C'est aussi l'une des mers les plus étudiées, mais, paradoxalement, la question de la variabilité temporelle des nutriments a très peu été abordée, et reste assez méconnue souvent par manque de données.

Les nutriments, parce qu'ils contrôlent la production primaire océanique, et par conséquent une partie de la séquestration du carbone, exercent aussi une influence majeure sur le climat. Dans le contexte du réchauffement climatique, des modifications importantes des cycles biogéochimiques sont à prévoir (Moore *et al.*, 2013), et la Méditerranée, par sa configuration particulière, apparaît comme un site d'étude idéal. C'est un modèle réduit d'océan, où les processus sont exacerbés et où la réponse de l'écosystème est particulièrement rapide (Béthoux *et al.*, 1999; Siokou-Frangou *et al.*, 2010).

Mieux comprendre la dynamique temporelle des nutriments en Méditerranée est donc un enjeu majeur, et a été le point central de notre travail. Pour atteindre cet objectif, nous avons dans un premier temps analysé les bases de données historiques, qui ont été obtenues à partir des campagnes océanographiques. Les projets d'excellence auxquels s'est adossé ce travail (ERC remOcean, PI : Hervé Claustre et EQUIPEX NAOS, PI : P.Y Le Traon) nous ont ensuite permis d'accéder à une nouvelle source d'information, basée sur l'utilisation des plates-formes de mesures océanographiques autonomes. Les bases de données existantes ont ainsi été complétées et actualisées, et l'étude de la variabilité temporelle des nutriments a pu être abordée à des échelles de temps jusque-là inaccessibles.

# CHAPITRE I

## PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DANS LES OCEANS ET SPECIFICITES DE LA MEDITERRANEE

### Résumé

L'assimilation des nutriments est le préambule de tout réseau trophique. Dans le milieu marin, leur distribution dans la colonne d'eau est évidemment tributaire de l'activité biologique. En surface, ils sont consommés par le phytoplancton (organismes végétaux à la base du réseau trophique) et régénérés en profondeur par certaines bactéries. Ainsi, la plupart des régions océaniques montrent des concentrations faibles en surface qui augmentent avec la profondeur. Différents processus physiques intervenant sur des échelles de temps et d'espace très différentes permettent néanmoins de réapprovisionner les eaux de surface en nutriments. Le premier objectif de ce chapitre introductif est de présenter de façon générale les principaux mécanismes biotiques et abiotiques qui contrôlent la distribution des nutriments. Dans un second temps nous nous concentrerons plus précisément sur la Méditerranée, qui est le cadre scientifique de cette thèse. En effet, la Méditerranée, souvent considérée comme un modèle miniature d'océan, est en réalité un environnement très complexe qui montre un certain nombre de spécificités. En particulier, en ce qui concerne la biogéochimie, c'est l'une des mers où les concentrations en nutriments sont les plus faibles.

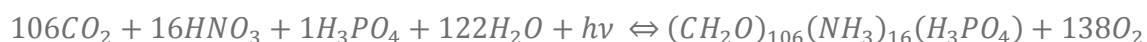
# 1. Les nutriments au cœur de l'activité biologique

## 1.1. UTILISATION DES NUTRIMENTS PAR LE PHYTOPLANCTON

L'eau de mer est principalement constituée de sels dissous ou d'ions, provenant en grande partie de la décomposition des roches de la croûte terrestre. La majorité de ces éléments sont conservatifs, c'est-à-dire peu affectés par les processus chimiques et biologiques (Castro and Huber, 1997). Les autres ions présents montrent des concentrations très faibles (<1 partie par million), et ont presque tous un comportement non conservatif (*i.e.* leur concentration est fortement affectée par les réactions chimiques et biologiques). Parmi eux, on retrouve les nutriments, qui sont des composés chimiques essentiels au maintien et la croissance des cellules algales, et plus généralement des organismes vivants. On distingue les macro-nutriments (C, P, N et Si, respectivement carbone, phosphore, azote, et silicium) qui fournissent l'énergie pour les fonctions métaboliques, et les micro-nutriments (Fe, Zn, Cu, Mn Co, *etc.*), qui jouent le rôle de co-facteurs, et qui sont requis en plus faible quantité par les organismes vivants (Hecky and Kilham, 1988).

Les nutriments peuvent se retrouver sous deux formes : organique ou inorganique (*i.e.* minérale). Les formes organiques s'organisent autour de matière carbonée alors que les formes inorganiques sont dépourvues de substituants carbonés. Le phytoplancton, qui est à la base des écosystèmes marins, utilise certaines de ces formes pour réaliser la photosynthèse. Par ce processus, les éléments nutritifs sont consommés par le phytoplancton. Les formes de nutriments les plus facilement accessibles (biodisponibles) sont généralement les formes inorganiques. L'utilisation des nutriments organiques est généralement plus coûteuse en énergie (à cause d'un plus grand nombre d'étapes métaboliques) et se produit généralement par voie enzymatique. Pour cette raison, les travaux présentés dans cette thèse, se concentreront essentiellement sur l'étude des formes inorganiques, qui se trouvent aussi être les formes les plus mesurées.

Schématiquement, la photosynthèse utilise l'énergie lumineuse pour transformer le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dissous dans l'eau de mer, en carbone organique. Cette équation est typiquement représentée de la forme suivante (Anderson, 1995) :



La production de matière organique végétale par les organismes photosynthétiques (et, dans une nettement moindre mesure, chimiosynthétiques) est appelée production primaire (PP).

### 1.2. CONTROLE DE LA DISTRIBUTION VERTICALE DES NUTRIMENTS PAR L'ACTIVITE BIOLOGIQUE

En réalisant la photosynthèse, les organismes phytoplanctoniques épuisent le stock de nutriments des eaux de surface (les réactions d'assimilation des principaux macronutriments sont développées ci-dessous). Une partie de la matière organique synthétisée sédimente ensuite vers les couches profondes, essentiellement sous forme de particules en suspension de petite taille (e.g. pelotes fécales, cadavres, mues). Au cours de sa chute, la matière organique particulaire, qui est très réactive, peut être oxydée ou reminéralisée par certaines bactéries permettant la régénération des nutriments sous forme inorganique (James, 2005). Au-dessous de la couche euphotique, les nutriments s'accumulent donc, ne pouvant être consommés par le phytoplancton en l'absence de lumière. La zone intermédiaire, qui sépare la couche de surface de la couche profonde (appelée génériquement *nutricline*), est caractérisée par un gradient vertical de concentration plus ou moins marqué selon les régions océaniques. Conséquence de ces processus biologiques, la plupart des nutriments inorganiques montrent des profils verticaux caractérisés par des concentrations faibles dans la couche de surface, et élevées en profondeur (Nozaki, 1997).

Une fraction encore mal évaluée de la matière organique se retrouve aussi sous forme dissoute (e.g. par rupture des cellules au cours du broutage ou par exsudation (Copin-Montégut and Avril, 1993; Legendre and Gosselin, 1989; Toggweiler, 1989)). Néanmoins, la matière organique dissoute est beaucoup moins réactive, et s'accumule sur toute la colonne d'eau.

### 1.3. ASSIMILATION DES MACRO-NUTRIMENTS N, P ET SI PAR LE PHYTOPLANCTON

#### • L'azote

On rencontre cinq états d'oxydo-réduction relativement stables d'azote inorganique dissous (*DIN* pour *dissolved inorganic nitrogen*, en anglais) dans l'environnement marin : nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ), et ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), mais la forme de loin la plus abondante (plus de 95% de l'azote dissous) se trouve sous forme de diazote atmosphérique ( $\text{N}_2$ ) dissous, inaccessible pour la plupart des espèces (Karl *et al.*, 2002). Les formes d'azote normalement utilisables par le phytoplancton sont les ions  $\text{NO}_3^-$ , qui représentent 88% de l'azote fixé (Gruber, 2008), mais aussi  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$  (moins de 0.3% de l'azote fixé). A ces formes minérales s'ajoutent les composés

organiques, qui ne sont *a priori* pas assimilés par les organismes, mais que certaines bactéries hétérotrophes peuvent fixer par voie enzymatique (Bronk, 2002; Kirchman, 2000).

Certains organismes marins (dits « diazotrophes ») sont capables d'assimiler le N<sub>2</sub> dissous, présent en grande quantité dans l'eau de mer (400 µM, (Karl *et al.*, 2008)). Le réservoir de N<sub>2</sub> est en fait inépuisable puisque dès lors que du N<sub>2</sub> dissous est consommé, l'équilibre de dissolution se déplace pour le renouveler (l'atmosphère terrestre étant constituée à plus de 78% en masse de N<sub>2</sub>). Les mesures directes de diazotrophie sont peu nombreuses, mais les données tendent à montrer une forte variabilité selon les régions océaniques (Capone *et al.*, 2005).

- **Le phosphore**

Le phosphore dans l'eau de mer se présente essentiellement sous forme minérale dissoute (phosphate, (Moutin, 2000)). La forme préférentiellement utilisée par les organismes phytoplanctoniques est l'ion orthophosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Baturin, 2003). Certaines formes organiques (esters de phosphates et phosphonates) peuvent aussi être assimilées par les organismes diazotrophes et les bactéries hétérotrophes en conditions de forte oligotrophie, mais ces processus restent encore mal connus (Clark *et al.*, 1998; Dyhrman *et al.*, 2009). Par la suite, on utilisera le terme de « phosphate » pour désigner les ions orthophosphate et plus généralement le phosphore inorganique dissous (DIP, pour *dissolved inorganic phosphorus*, en anglais).

- **Le silicium**

Le silicium dissous dans l'eau de mer (DSi, pour *dissolved inorganic silicium*) est présent sous différentes formes. L'acide orthosilicique Si(OH)<sub>4</sub>, qui peut successivement former une série d'ions monosilicate en solution aqueuse (SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>3</sub>(OH)<sup>3-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>), est également susceptible de former des complexes avec des cations métalliques tels que Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> (Ingri, 1978). De même que pour le N et le P, le cycle océanique du Si est fortement tributaire de la biologie, par l'intermédiaire d'organismes à squelette siliceux, fabricant de la silice particulaire, dite biogénique. Cela concerne essentiellement les frustules des diatomées, l'endosquelette siliceux des silicoflagellés et des radiolaires. La silice biogénique se dissout partiellement dans l'eau sous forme de Si(OH)<sub>4</sub> (Van Cappellen, 2003).

#### 1.4. MODELE DE REDFIELD ET FACTEUR LIMITANT

De façon générale, on observe une grande similitude entre les rapports d'abondance des éléments C, N, et P dans les différentes zones de l'océan et dans la composition des espèces planctoniques (Redfield, 1934). La valeur moyenne de ces rapports vaut

106:16:1 pour les éléments C:N:P (rapport de Redfield), et reflète les besoins métaboliques moyens d'une cellule vivante (Klausmeier *et al.*, 2004). Ce concept a depuis été étendu à d'autres éléments comme le Si. Ainsi, dans les environnements marins dominés par les organismes siliceux, les rapports molaires C:Si:N:P sont de l'ordre de 106:15:16:1 (Brzezinski, 1985). Pendant longtemps, il a été suggéré que la vie dans l'océan avait ajusté les concentrations en nutriments suivant ses besoins, mais aujourd'hui on considère plutôt que c'est la vie qui s'est adaptée aux rapports océaniques (Voss *et al.*, 2013).

Les valeurs canoniques de Redfield doivent être considérées comme une stœchiométrie moyenne, et ne rendent pas compte d'une valeur optimale universelle. Les valeurs des rapports molaires dépendent non seulement de la physiologie des différentes espèces phytoplanctoniques, mais aussi des conditions environnementales et de la disponibilité des ressources (Klausmeier *et al.*, 2004; Körtzinger *et al.*, 2001; Sambrotto *et al.*, 1993).

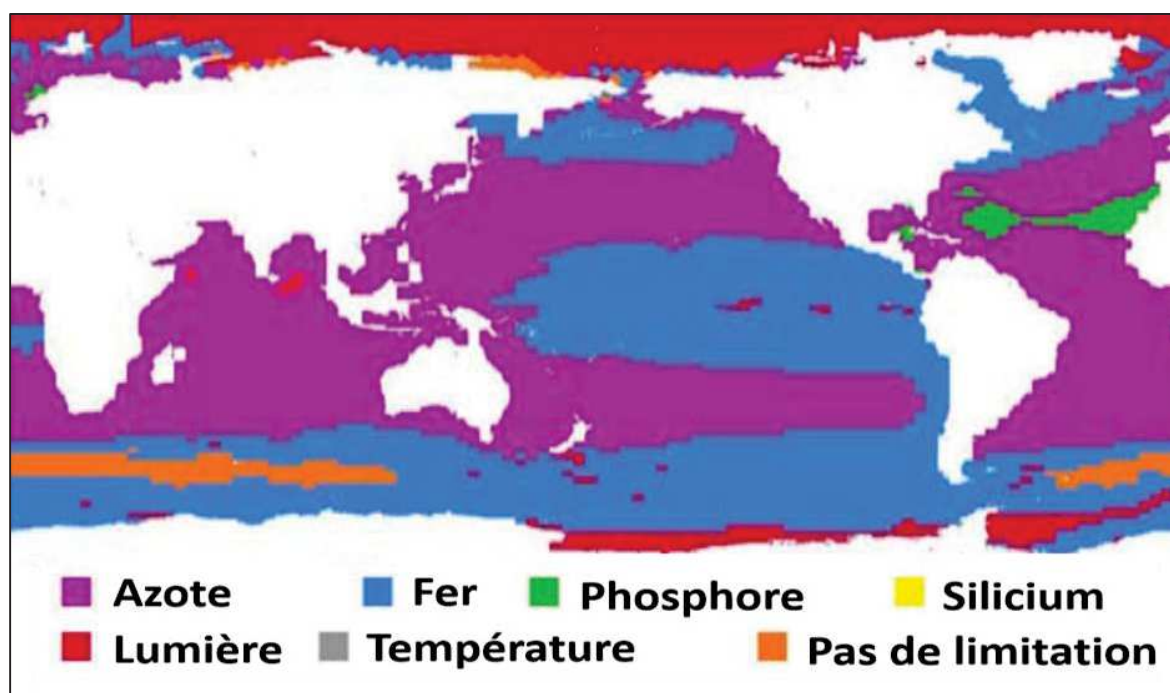


Figure 1 | Carte représentant le principal facteur limitant la croissance du phytoplancton en période estivale (résultats issues du modèle de (Moore *et al.*, 2004)).

Malgré cela, le modèle de Redfield est souvent utilisés comme référence pour déterminer l'élément limitant de la croissance phytoplanctonique, *i.e.* l'élément qui, dans le milieu, se trouve en proportion la plus faible par rapport aux besoins des organismes, et dont l'absence ou la faible concentration empêche la croissance d'un

organisme. En effet, si l'un des éléments nécessaires à la croissance du phytoplancton fait défaut, tous les autres deviennent inutiles, tant que ce manque persiste. Dans la plupart des régions, c'est le N qui est considéré comme limitant ((Goldman *et al.*, 1979; Moore *et al.*, 2004; Thomas, 1970) ; Figure 1). Néanmoins, de nombreux travaux ont montré que le P pouvait jouer un rôle déterminant dans la productivité de certaines régions, comme la Méditerranée (e.g. (Diaz *et al.*, 2001)), où l'Atlantique nord (Cotner *et al.*, 1997). D'autres facteurs comme les métaux (notamment le fer, e.g. (Behrenfeld *et al.*, 1996)), la lumière (Mitchell *et al.*, 1991) ou le Si (Nelson *et al.*, 2001) sont aussi susceptibles de limiter la croissance des cellules algales (Figure 1). Le facteur limitant est aussi susceptible d'évoluer, au cours de l'année, selon les espèces présentes, et selon les conditions environnementales (Berland *et al.*, 1980).

Sur la base de l'azote comme élément limitant de la PP, il est admis que les apports en  $\text{NO}_3^-$  (généralement importés dans la zone euphotique par des processus physiques) et en  $\text{N}_2$  soutiennent la production nouvelle (PN, qui conduit à une augmentation de biomasse végétale), alors que  $\text{NH}_4^+$  (recyclé dans la zone euphotique et classiquement considéré comme la source préférentielle d'azote) soutient la production régénérée (PR) (Dugdale and Goering, 1967). La demande totale en azote correspond ainsi à la PP (PN + PR).

#### 1.5. DISTRIBUTION DES MACRO-NUTRIMENTS A L'ECHELLE MONDIALE

L'action de la biologie, combinée à la circulation générale, joue un rôle important sur la distribution des nutriments à grande échelle (Williams and Follows, 2003). Ainsi, en profondeur (*i.e.* en dessous de 1000m), les principales variations observées dans les concentrations en nutriments sont horizontales et reflètent la distribution des masses d'eau. On observe des concentrations faibles dans les eaux profondes récemment formées de l'Atlantique nord qui augmentent progressivement avec l'âge des masses d'eau par accumulation des nutriments reminéralisés. Les valeurs maximales de concentrations sont mesurées dans le Pacifique nord (Garcia *et al.*, 2010). Dans les 500 premiers mètres, les gradients majeurs sont, en revanche, verticaux, et les variations horizontales plutôt limitées. En général, les concentrations en nutriments des eaux de surface sont très faibles, et même inférieures aux limites de détection pour les  $\text{NO}_3^-$  et les  $\text{PO}_4^{3-}$ , dans la plupart des régions océaniques (certaines zones dites HNLC (*High-Nutrient Low-Chlorophyll*)) font cependant exception à cette règle).



*Sans le concours de processus supplémentaires, les eaux de surface seraient finalement constamment épuisées en nutriments, dans la plupart des océans, et ne pourraient pas soutenir durablement une PP. Certains mécanismes physiques permettent cependant d'alimenter les eaux de surface en nutriments. Les principaux d'entre eux sont présentés ci-dessous.*

## 2. Processus physiques permettant l'approvisionnement des couches de surface en nutriments

### 2.1. LA DIFFUSION TURBULENTE

L'essentiel de l'enrichissement des eaux de surface en nutriments est assuré par les couches profondes. La diffusion turbulente, qui désigne la tendance d'un système à rendre homogènes des concentrations, est l'un des mécanismes permettant un tel enrichissement. Ce mécanisme, lent et continu, se déroule au niveau des nutriclines, mais se voit fortement limité par la stratification de la colonne d'eau qui agit comme une barrière physique (Gill, 1982). Par analogie avec la diffusion moléculaire, le flux diffusif de nutriments est généralement calculé comme étant proportionnel au gradient vertical de concentration (Okubo, 1971). Ce processus représente potentiellement une source de nutriments, mais sa contribution est supposée être relativement faible dans la plupart des régions océaniques (Johnson *et al.*, 2010; Ledwell *et al.*, 2008; Moutin and Raimbault, 2002; Tagliabue *et al.*, 2014).

### 2.2. APPROFONDISSEMENT DE LA COUCHE DE MELANGE

La couche de mélange océanique (ML, pour *Mixed Layer*), est la couche de surface dans laquelle on observe une turbulence active (Brainerd and Gregg, 1995) générée principalement par les échanges avec l'atmosphère (tension du vent, flux de chaleur, évaporation, *etc.*). Dans la ML, les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques sont homogènes.

D'une façon très générale, la profondeur de la couche de mélange (MLD, pour *Mixed Layer Depth*) montre des variations saisonnières, avec des valeurs généralement faibles en été et maximales en hiver (de Boyer Montégut *et al.*, 2004). Dans certaines régions, principalement localisées entre 30 et 60°, les conditions atmosphériques hivernales (vents forts associés à de faibles températures), provoquent un approfondissement de la ML qui peut atteindre plusieurs centaines de mètres (Longhurst, 2010). Dans ces conditions, si la MLD atteint les nutriclines, les nutriments présents en profondeur



peuvent être massivement redistribués vers la surface et devenir disponibles pour le phytoplancton. Historiquement, la MLD, et plus particulièrement le maximum annuel de la profondeur de la couche de mélange, est considérée comme le principal facteur abiotique contrôlant la dynamique du phytoplancton (Sverdrup *et al.*, 1942), même si cela est encore largement débattu.

### 2.3. LES UPWELLINGS COTIERS

Dans certaines régions côtières océaniques, l'action d'un vent, combinée à l'action de la force de Coriolis et la proximité des terres, entraîne une divergence des masses d'eau en surface (Brink *et al.*, 1983). En soufflant, le vent met en mouvement les eaux de surface qui sont déviées par la force de Coriolis à droite dans l'hémisphère nord et à gauche dans l'hémisphère sud. Si ce phénomène se produit le long d'une côte, et que le transport moyen (transport d'Ekman) dévie les eaux vers le large, par conservation de la masse, il se produit une remontée d'eaux profondes (*upwelling*), et par conséquent, de nutriments (Strickland *et al.*, 1969), ce qui stimule la PP (Cushing, 1971).

### 2.4. LES STRUCTURES DE MESOECHELLE

- **Les tourbillons**

D'autres processus, de plus courtes durées et d'extensions spatiales limitées, permettent des remontées de nutriments en surface. Les plus connus d'entre eux sont les tourbillons, décrits pour la première fois par (Robinson, 1983). Ce sont des structures tourbillonnaires dont l'extension horizontale est de l'ordre de 10 à 100 km (mésoéchelle). Ils peuvent être cycloniques (sens de rotation antihoraire dans l'hémisphère nord) ou anticycloniques (rotation horaire dans l'hémisphère nord) avec des périodes de rotation variant habituellement entre 10 et 30 jour<sup>-1</sup>. La plupart des tourbillons sont formés indirectement par les instabilités des courants (Robinson, 1983), mais aussi par interaction avec la bathymétrie ou par action du vent. Les masses d'eau au cœur des tourbillons sont isolées, avec leurs caractéristiques d'origine, puis transportées à travers l'océan.

Les tourbillons cycloniques de l'hémisphère nord provoquent une divergence des masses d'eau et une dépression en leur centre (dans l'hémisphère sud c'est l'inverse, les tourbillons cycloniques sont associés à une convergence des masses d'eau). Par conservation de la masse, il se produit une remontée des eaux profondes vers la surface. Les tourbillons cycloniques sont donc froids et enrichis en nutriments (McGillicuddy *et al.*, 2007). A l'inverse, les tourbillons anticycloniques (dans l'hémisphère nord) sont plus chauds et appauvris en nutriments.

Les tourbillons sont difficiles à appréhender à partir des mesures *in situ*, car leur présence est transitoire (Voss *et al.*, 2013). Néanmoins on estime qu'ils sont une source importante de nutriments en surface dans les environnements oligotrophes (Falkowski *et al.*, 1991; McGillicuddy and Robinson, 1997).

- **Les ondes internes**

Les ondes internes sont une autre composante essentielle des mouvements océaniques de mésoéchelle, et sont omniprésentes dans l'environnement marin (Cullen *et al.*, 2002). Ces ondes se propagent horizontalement au niveau des pycnoclines (zones de fort gradient vertical de densité) et provoquent localement un déplacement vertical des masses d'eau, et augmentent la turbulence (Garrett and Munk, 1972). Par ce mécanisme, il est donc aussi possible d'observer des injections de nutriments en subsurface (Holligan *et al.*, 1985; Sharples *et al.*, 2007), mais pour les mêmes raisons que les tourbillons de mésoéchelle, ces flux restent difficiles à quantifier.

## 2.5. LES APPORTS EXTERNES

Les apports externes (ruissellement côtier, apports fluviaux, et transport éolien) sont aussi susceptibles d'apporter des quantités importantes de nutriments en surface. Les apports atmosphériques, secs et humides, sont considérés comme la source externe principale en nutriments et représentent environ 67 Tg d'azote par an (Duce *et al.*, 2008), et 1.39 Tg de phosphore (Mahowald *et al.*, 2008). Cependant, on estime que leur contribution globale à la PP est limitée (~ 3% de la PN océanique annuelle (Duce *et al.*, 2008)).

Les fleuves sont aussi susceptibles de fournir des quantités importantes en éléments dissous (Berner and Berner, 1987; Seitzinger *et al.*, 2005). Cependant, ces éléments sont rapidement enfouis dans les sédiments côtiers, et n'atteignent que rarement les eaux du large (Seitzinger *et al.*, 2006).

*Les mécanismes décrits ci-dessus agissent sur des échelles de temps très différentes, et sont observés dans la plupart des océans. Dans ce qui suit, la Méditerranée, qui est le terrain d'étude de cette thèse et qui montre un certain nombre de spécificités, est présentée plus en détail.*

### 3. La Méditerranée : en environnement spécifique

#### 3.1. UNE MER MARGINALE

Située entre 30°N et 46°N et entre 6°W et 36°E, la Méditerranée est le plus grand bassin semi-fermé au monde. Elle s'étend sur 2.5 millions de km<sup>2</sup> et son volume avoisine les 3.7 millions de km<sup>3</sup>. Elle a une profondeur moyenne de 1500 m et peut atteindre plus de 5000 m dans la fosse de Matapan (5121 m, Figure 2). Elle est reliée à l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar (14.4 km de large et une profondeur moyenne de 300m) et à la mer Noire par le détroit des Dardanelles (entre 1.2 et 6 km de large pour une profondeur moyenne de 55 m).

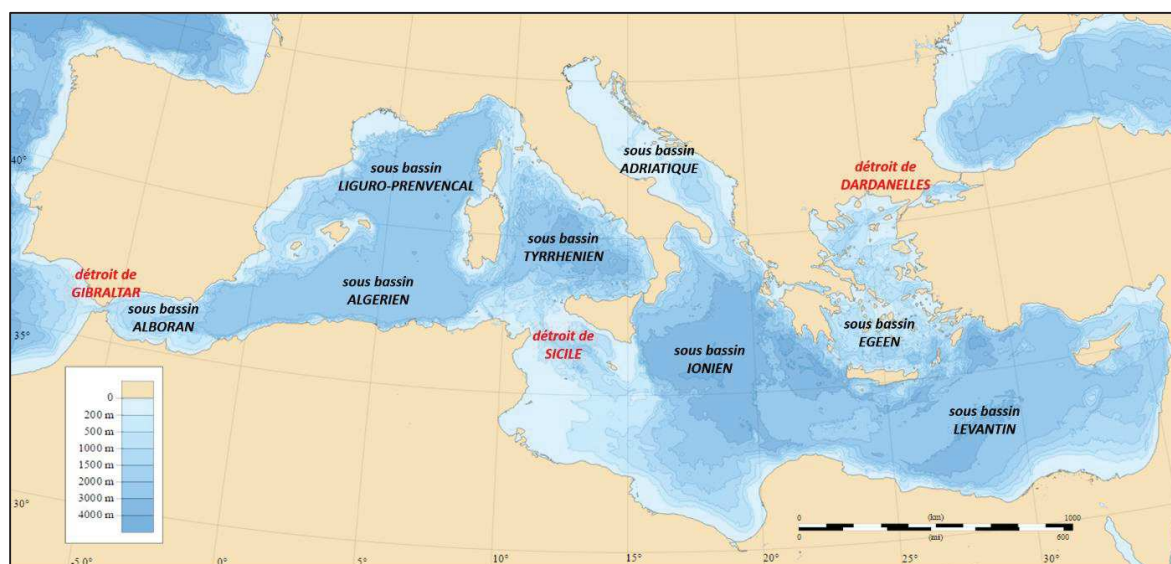


Figure 2 | Carte bathymétrique de la Méditerranée (source NOAA), et localisation des principaux sous-bassins selon la terminologie de (Millot and Taupier-Letage, 2005).

La Méditerranée se divise en deux bassins (bassin occidental et bassin oriental séparés par le détroit de Sicile profond d'environ 400 m), eux-mêmes compartimentés (Figure 2). Bien que ne représentant qu'1% de la surface totale des océans, c'est l'un des environnements marins les plus complexes et les plus étudiés du monde (Williams, 1998), notamment en raison des enjeux socio-économiques que cet espace représente (trafic maritime, pêche, tourisme, *etc.*). Cependant ce n'est qu'à partir des années 1950 que l'intérêt pour la biogéochimie s'est réellement développé.

### 3.2. DISTRIBUTION DES MACRO-NUTRIMENTS N, P ET SI EN MEDITERRANEE

Globalement, la Méditerranée est une mer pauvre en nutriments, et même l'une des régions du monde où les concentrations sont les plus faibles (Siokou-Frangou *et al.*, 2010; Sverdrup *et al.*, 1942). De nombreux programmes nationaux et internationaux ont permis l'acquisition d'un grand nombre de données au cours des dernières décennies. En ce qui concerne les nutriments, à notre connaissance, la plus grande base de données à disposition est une compilation des programmes MEDAR-MEDATLAS, MATER et SESAME (Lavezza *et al.*, 2011).

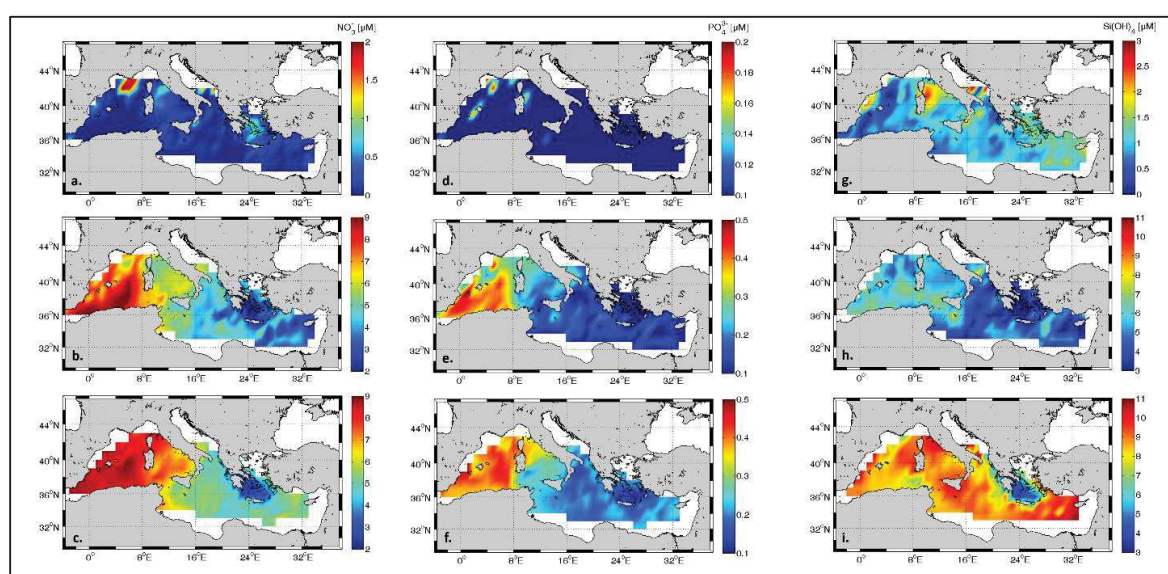


Figure 3 | Concentrations moyennes en  $\text{NO}_3^-$  (a-c, gauche),  $\text{PO}_4^{3-}$  (d-f, centre) et  $\text{Si(OH)}_4$  (f-i, droite) dans les eaux de surface (haut), intermédiaires (centre) et profondes (bas) obtenus avec la base de donnée de (Lavezza *et al.*, 2011).

A l'échelle climatologique, ces données montrent que les eaux de surface sont presque toujours épuisées en  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  (Figure 3a et d). En ce qui concerne  $\text{Si(OH)}_4$ , même si les concentrations sont aussi très faibles, elles sont en revanche, et comme dans l'océan mondial, rarement au-dessous de la limite de détection (Krom *et al.*, 2014). Les  $[\text{Si(OH)}_4]$  dans les eaux de surface sont de l'ordre de  $1 \mu\text{M}$  (Figure 3g), ce qui s'explique généralement par une très faible présence des diatomées (et par conséquent une faible consommation de Si).

L'épaisseur de la couche appauvrie en nutriments n'est pas la même dans tout le bassin. Elle s'approfondit d'ouest en est avec des valeurs pouvant dépasser les 100 m dans le sous-bassin levantin (Pujo-Pay *et al.*, 2011). La nitracline (notée par la suite  $Z_{\text{NO}_3}$ ) et la silicacline se situent généralement sous la base de la pycnocline saisonnière, alors que

la phosphacline est plus profonde (Crombet *et al.*, 2011; Pujo-Pay *et al.*, 2011). Au-dessous des nutriclines, les concentrations en nutriments augmentent, conséquence des processus de reminéralisation. Dans les eaux intermédiaires et dans le bassin ouest, les concentrations sont de l'ordre de 6 à 10  $\mu\text{M}$  pour les  $\text{NO}_3^-$ , et de l'ordre de 0.18 à 0.45  $\mu\text{M}$  pour les  $\text{PO}_4^{3-}$ , (Figure 3b et d; voir aussi (Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003)). Les concentrations montrent des valeurs plus faibles dans le bassin est, et varient de 4 à 5  $\mu\text{M}$  pour les  $\text{NO}_3^-$  et de 0.14 à 0.16  $\mu\text{M}$  pour les  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pour les  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , les concentrations varient entre 6 et 7  $\mu\text{M}$  dans le bassin ouest, et entre 4 et 7  $\mu\text{M}$  dans le bassin est, sans montrer de façon claire un gradient longitudinal (Figure 3h), même si (Krom *et al.*, 2014; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003) relèvent une augmentation possible d'ouest en est. Les concentrations en nutriments sont maximales aux alentours de 1000m (Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003; Schlitzer *et al.*, 1991) et on observe de façon similaire une diminution d'ouest en est des  $[\text{NO}_3^-]$  et des  $[\text{PO}_4^{3-}]$  (Figure 3c et i). Le sous-bassin égéen apparaît marginal avec des concentrations plus faibles que dans le reste du bassin est.

### 3.3. CONSEQUENCES DE LA CIRCULATION GENERALE DES MASSES D'EAU SUR LES CONCENTRATIONS EN NUTRIMENTS

La raison généralement invoquée pour expliquer d'une part les faibles concentrations en nutriments, et d'autre part le gradient ouest-est de concentrations décroissantes (du moins pour le N et le P) est la circulation anti-estuarienne des masses d'eau. Au niveau du détroit de Gibraltar, seule connexion entre la Méditerranée et l'océan mondial, les eaux atlantiques entrent en surface ( $\sim 0.4 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; (Huertas *et al.*, 2012)) avec des concentrations en nutriments très faibles (de 0.05 à 0.20  $\mu\text{M}$  pour P, de 1 à 4  $\mu\text{M}$  pour N et autour de 1.2  $\mu\text{M}$  pour Si; (Coste *et al.*, 1988). Ces eaux se modifient ensuite progressivement (*MAW*, *Modified Atlantic Water*), traversent la Méditerranée d'ouest en est, et décrivent, à l'échelle des bassins, des gyres cycloniques (action de la force de Coriolis). Au cours de leur trajet, ces eaux ne vont cesser de s'appauvrir à cause de la consommation du peu de nutriments disponibles par les organismes marins ((Crise *et al.*, 1999; Crispi *et al.*, 2001); Figure 4). Il est estimé qu'au détroit de Sicile, la *MAW* est complètement épuisée en N et P (Crise *et al.*, 1999).

Les conditions hivernales vont fortement contribuer à modifier la *MAW* et la rendre suffisamment dense pour entraîner le processus de convection qui provoque la plongée des eaux de surface. Ce processus a généralement lieu au sud-sud-ouest de l'île de Rhodes, dans la partie nord du bassin levantin. Les eaux formées (*LIW*, *Levantine Intermediate Water*) participent en hiver à la formation des eaux denses méditerranéennes (*MDW*, *Mediterranean Deep Water*), au large du Golfe du Lion, dans le bassin ouest (Schott *et al.*, 1996; Smith *et al.*, 2008) et dans les sous-bassins égéen et adriatique dans le bassin oriental (Cardin and Gačić, 2003; Roether and Schlitzer,



1991). Depuis leurs lieux de formation, la *LIW* et la *MDW* vont ensuite parcourir les bassins dans le sens cyclonique.

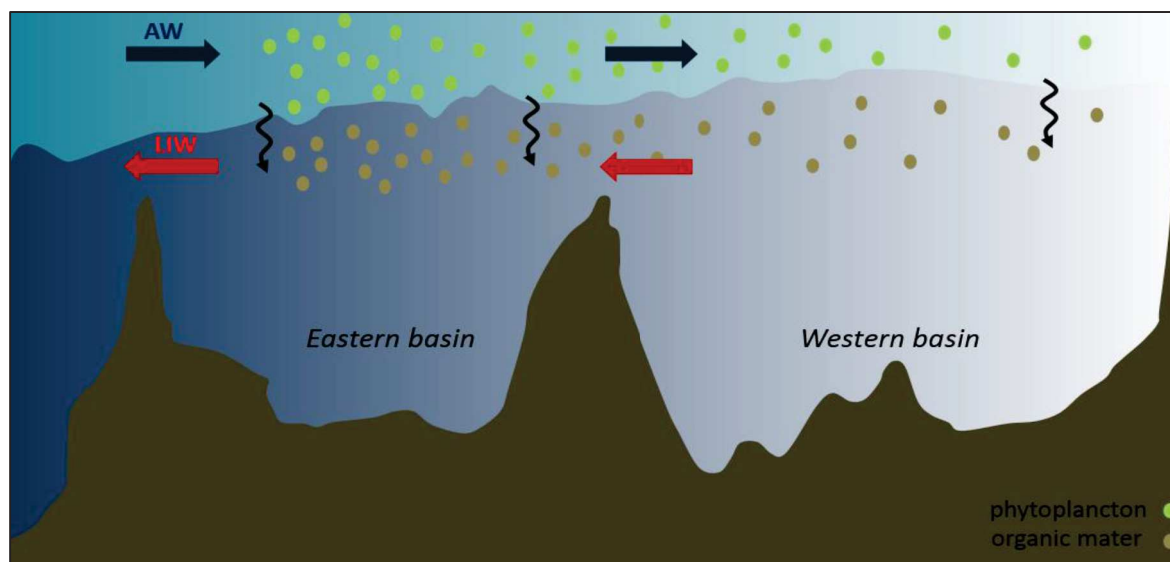


Figure 4 | Représentation conceptuelle des conséquences de la circulation sur les concentrations en nutriments en Méditerranée (adapté de (Crise *et al.*, 1999)).

De façon symétrique à ce qui est observé dans la *MAW*, elles vont s'enrichir en nutriments le long de leur trajet d'est en ouest. Une grande partie de la *LIW* traverse finalement le détroit de Gibraltar, exportant des quantités importantes de nutriments vers l'Atlantique. La perte nette de nutriments pour la Méditerranée est estimée à 10% pour N et P, et 50% pour Si à Gibraltar (Coste *et al.*, 1988). L'approfondissement d'ouest en est des nutriclines pourrait aussi être lié aux mécanismes de formation de la *LIW*, qui favoriseraient l'appauvrissement des eaux de surface (Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003), mais ces processus restent encore mal compris. D'autre part, la faible consommation de Si en surface, qui limite l'export vers les couches inférieures, est généralement invoquée pour expliquer l'absence de gradient ouest-est pour le Si dans les eaux intermédiaires et profondes, même si la question reste ouverte (Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003). Une autre hypothèse, avancée par (Krom *et al.*, 2014), suggère par exemple la présence des sources de Si dans le bassin est.

Notons que si la circulation générale de la Méditerranée est relativement bien connue, les schémas de circulation à l'échelle des sous-bassins fait encore l'objet de débats, en particulier dans le bassin est, en raison de l'importance de la circulation à mésoéchelle.

### 3.4. CIRCULATION A MESOECHELLE

En Méditerranée, les branches sud des gyres sont assez instables et génèrent des tourbillons anticycloniques. Ainsi, dans le bassin ouest, ces structures sont localisées au large des côtes algériennes. Elles se propagent vers l'est et dérivent vers le large, guidées par la topographie (Fuda *et al.*, 2000). Ces tourbillons peuvent rester actifs plusieurs années et atteindre plus de 250 km de diamètre (Puillat *et al.*, 2002). On peut également noter une activité mésoéchelle importante dans le sous-bassin tyrrhénien, induite par une circulation complexe des masses d'eau au niveau du détroit de Sicile (Astraldi *et al.*, 2002). Comme dans le bassin ouest, des tourbillons anticycloniques très structurés et dynamiques apparaissent dans le bassin oriental, au large des côtes africaines. Ces structures sont observées dans le sous-bassin ionien et levantin (Taupier-Letage, 2008). On peut aussi noter l'existence quasi-permanente de deux anticyclones bien connus, « Ierapetra » et « Pelops » qui sont générés par la force du vent (Larnicol *et al.*, 1995; Robinson *et al.*, 1991).

Ces structures modifient localement la distribution des nutriments (Krom *et al.*, 1992; Moutin and Prieur, 2012). Cependant, leur contribution dans les bilans biogéochimiques à l'échelle du bassin n'est pas connue, car les méthodes classiques d'échantillonnage ne sont pas adaptées à leur observation.

### 3.5. MODIFICATIONS TRANSITOIRES DE LA CIRCULATION

La circulation générale de la Méditerranée a déjà fait l'objet de modifications transitoires. A la fin des années 1980, il a été observé un changement important de la zone de formation des eaux denses dans le bassin est, causé par des hivers particulièrement froids et secs. Les eaux denses formées dans le sous-bassin égéen ont remplacé les eaux denses d'origine adriatique résidant habituellement dans les profondeurs du bassin est (e.g. (Roether *et al.*, 1996; Tsimplis *et al.*, 2006), Figure 5).

Cet évènement climatique majeur connu sous le nom d'*EMT* (*Eastern Mediterranean Transient*) a fortement modifié la distribution verticale des nutriments, dans le bassin est. Il a été observé une augmentation des concentrations en nutriments en subsurface, et une surélévation des nutriclines d'environ 100m (Klein *et al.*, 1999; Kress *et al.*, 2003).

L'*EMT* s'est ensuite propagé à travers le détroit de Sicile (López-Jurado *et al.*, 2005; Marty and Chiavérini, 2010; Schroeder *et al.*, 2008), mais son impact sur la distribution des nutriments dans le bassin ouest n'a pas été directement étudié, à notre connaissance. L'activité de l'*EMT* s'est terminée progressivement au milieu des années 1990, avec un retour à la situation initiale.

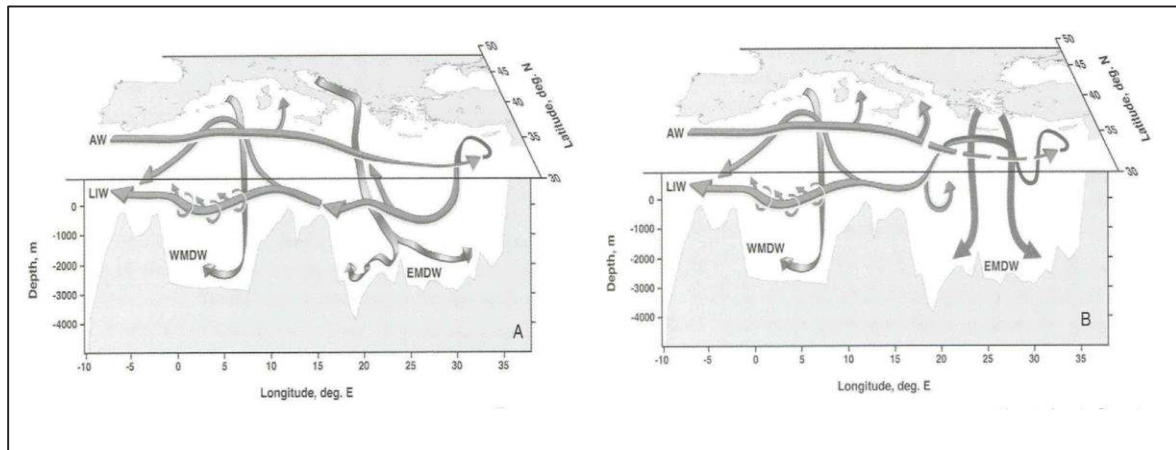


Figure 5 | Circulation des masses d'eau a) avant l'EMT et b) pendant l'EMT (modifié de (Tsimplis *et al.*, 2006)).

On peut aussi mentionner un autre mécanisme transitoire, le *BIOS* (*Bimodal Oscillating System*) qui affecte le sous-bassin adriatique et le sous-bassin ionien (Civitarese *et al.*, 2010). Ce mécanisme a récemment été mis en évidence et se traduit par des changements du sens de rotation des masses d'eau, au nord du sous-bassin ionien. Ces changements s'opèrent sur des échelles de temps décennales, avec des conséquences importantes sur la circulation des masses d'eau et la distribution des nutriments, dans cette zone.

### 3.6. RÔLE DE LA MLD SUR LES CYCLES SAISONNIERS EN MEDITERRANEE

La Méditerranée est géographiquement positionnée dans une région de transition, à la limite entre les zones tempérées (où la convection hivernale est intense et la MLD profonde), et subtropicales (où la MLD est peu profonde et ne montre pas de variation saisonnière).

À l'échelle climatologique, l'évolution de la MLD est relativement homogène sur l'ensemble du bassin, et déterminée par les variations saisonnières des forçages atmosphériques (D'Ortenzio *et al.*, 2005; Houpert *et al.*, 2015). Les valeurs minimales sont mesurées de mai à novembre, on observe ensuite une augmentation de la MLD en hiver (de novembre à mars approximativement, avec des valeurs maximales en février), puis une brusque restratification en avril (Figure 6). L'approfondissement de la MLD est généralement plus marqué dans le bassin est que dans le bassin ouest, et cette différence est habituellement attribuée à la circulation des masses d'eau. L'eau atlantique, relativement fraîche, devient, à cause de l'évaporation, de plus en plus salée au cours de son trajet vers l'est (Wüst, 1961), ce qui réduit progressivement la stratification de la colonne d'eau. Le mélange entre la *MAW* et la *LIW* est ainsi favorisé,



renforçant l'efficacité du forçage atmosphérique dans le bassin est (D'Ortenzio and Prieur, 2010).

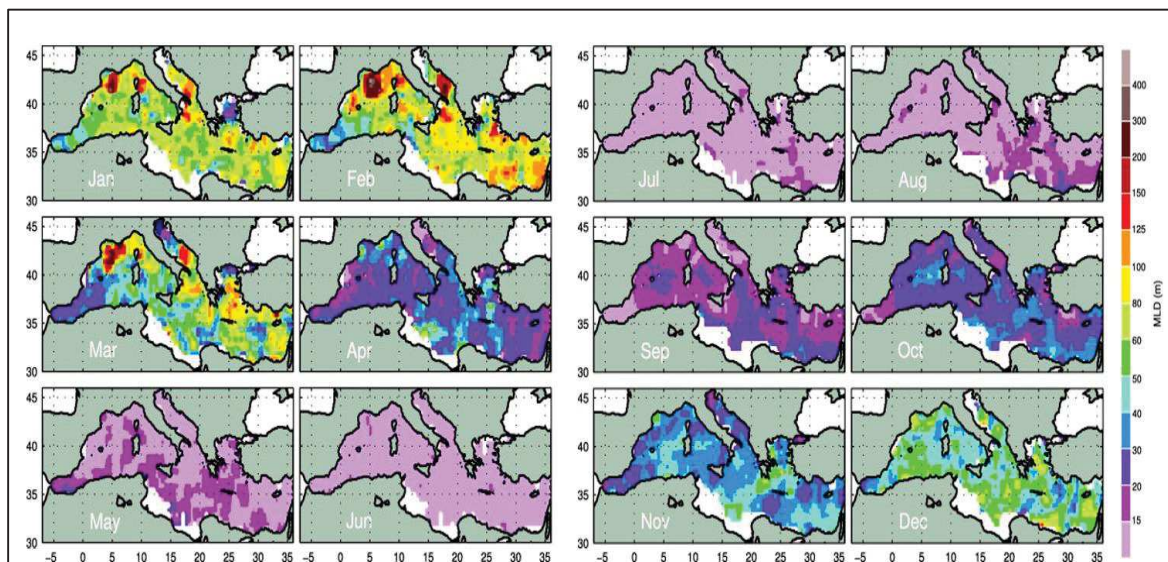


Figure 6 | Climatologie de la MLD en Méditerranée, calculée à partir d'un critère en température ( $\Delta T = 0.1^\circ\text{C}$ ). Tiré de (Houpert *et al.*, 2015).

A l'échelle du bassin, les ML hivernales ne sont généralement pas suffisamment profonde pour atteindre le stock profond de nutriments et permettre un apport significatif en surface. De fait, la biomasse phytoplanctonique est généralement faible en surface (avec des valeurs 3 à 4 fois plus fortes dans le bassin ouest que dans le bassin est (Siokou-Frangou *et al.*, 2010)) et montre peu de variabilité à l'échelle saisonnière (dynamique subtropicale, ou « no bloom » dans la classification de (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009), Figure 7).

Certaines zones, correspondant aux régions de formation d'eau dense, font exception. C'est le cas notamment du Golfe du Lion (e.g. (Marty and Chiavérini, 2002), qui montre les plus fortes valeurs mensuelles de MLD (425 m, Figure 6), du sous-bassin adriatique (Gačić *et al.*, 2002), et du Gyre de Rhodes (Yilmaz and Tuğrul, 1998). Dans ces régions (de type tempéré, ou « bloom », Figure 7), les processus de mélange en hiver sont suffisamment intenses pour permettre l'accumulation de nutriments, et soutenir une forte augmentation printanière de biomasse (Bosc *et al.*, 2004; D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009; Lavigne *et al.*, 2013).

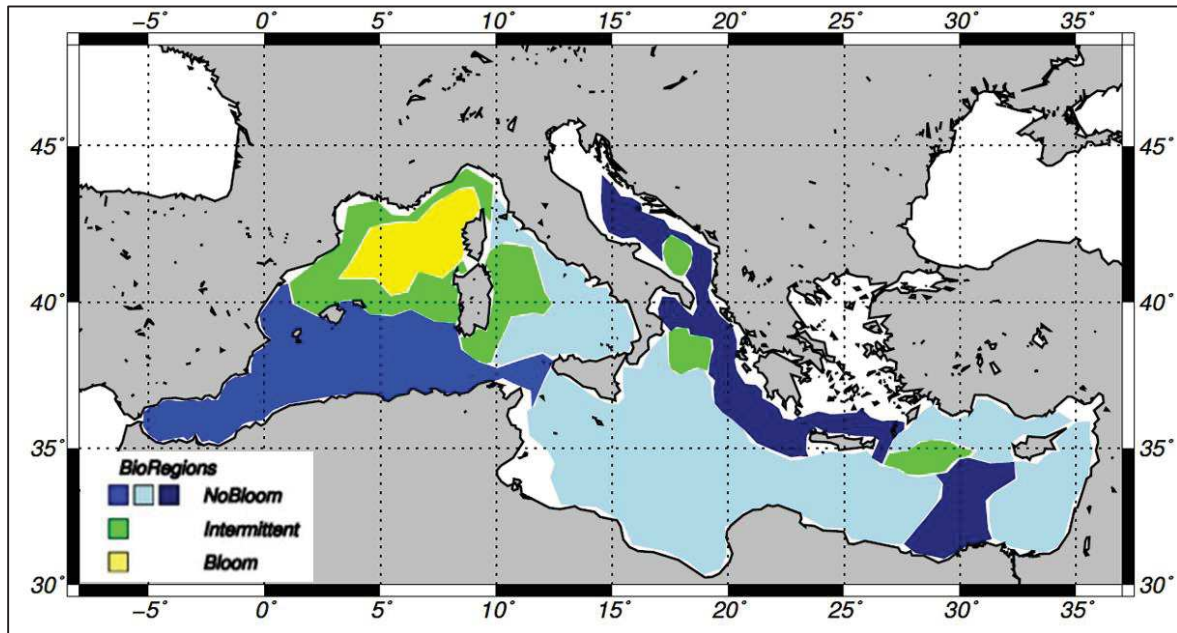


Figure 7 | Cycles saisonniers du phytoplancton en Méditerranée obtenu à partir de l'analyse d'images satellites (adapté de (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009)).

### 3.7. L'IMPORTANCE DES SOURCES EXTERNES

#### • Les apports fluviaux

En Méditerranée, les fleuves constituent une source non négligeable d'eau douce et de nutriments, et peuvent avoir un impact important sur les écosystèmes, en particulier dans les zones côtières. Néanmoins, On estime qu'à l'échelle du bassin, moins de 2% de la PP est soutenue par les apports fluviaux (Ludwig *et al.*, 2009).

La moyenne annuelle du débit des fleuves méditerranéens est de l'ordre de  $10\,000\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , avec des valeurs minimales pendant la saison sèche (*i.e.* en été) et des valeurs maximales au printemps (Struglia *et al.*, 2004). 50% des apports sont assurés par les fleuves européens (Struglia *et al.*, 2004), principalement le Rhône, le Pô, et l'Ebre, et sur la façade africaine, le Nil représente le fleuve le plus important en termes de débit. Entre 1960 et 2000, une diminution de 20% des apports fluviaux, a été observée en Méditerranée (Ludwig *et al.*, 2009), principalement à cause des activités anthropiques (construction de barrages, notamment), et, dans une moindre mesure, de la variabilité climatique (*e.g.* baisse des précipitations (Struglia *et al.*, 2004)). En termes d'éléments nutritifs, il a aussi été observé une diminution de 10% des apports en Si alors que les apports en N et P ont fortement augmenté, à cause des activités anthropiques. En 2000, les apports fluviaux en N et P étaient estimés de l'ordre de  $7.7\,10^{10}$  et  $0.07\,10^{10}$  moles par an, respectivement (Ludwig *et al.*, 2009). En ce qui concerne les rapports

d'abondance, dans les principales rivières du bassin méditerranéen, N:P est élevé (>80 dans le Rhône, et >100 dans le Pô et l'Ebre, (Guerzoni *et al.*, 1999; Herut *et al.*, 1999; Ludwig *et al.*, 2009)).

- **Les apports atmosphériques**

En Méditerranée, à cause de la proximité immédiate des côtes, mais aussi de l'industrialisation et de l'urbanisation intensive du rivage, les apports atmosphériques sont abondants et contribuent fortement aux cycles biogéochimiques des nutriments (e.g. (Guerzoni *et al.*, 1999)). La Méditerranée est le plus souvent (~70% du temps) sous l'influence d'une masse d'air d'origine européenne et anthropique (Kanakidou *et al.*, 2011; Mihalopoulos *et al.*, 1997). A ce bruit de fond se superposent des événements impulsionsnels « sahariens » d'origine naturelle (Guieu *et al.*, 2005), qu'il est possible d'identifier à partir de l'abondance relative de géotraceurs appropriés, tels que le titane ou l'aluminium (Migon and Sandroni, 1999).

On estime que les dépôts atmosphériques sont à peu près du même ordre de grandeur que les apports fluviaux (du moins en ce qui concernent le N, (Martin *et al.*, 1989)), et qu'ils contribuent à hauteur respective de 61 et 28% du bilan total de N et P dans le bassin est (Krom *et al.*, 2004). En ce qui concerne les apports en DIN, les flux annuels moyens varient de 18.1 à 47.7 mmol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>, avec des valeurs généralement plus importantes dans le bassin est que dans le bassin ouest (Markaki *et al.*, 2010). Pour le DIP, les flux varient de 243 à 608 µmol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> (Markaki *et al.*, 2010), et ne montrent pas de différence significative entre les deux bassins. En dépit d'une importante variabilité, on constate aussi une prépondérance de N par rapport à P (comparativement aux rapports de Redfield) dans les dépôts atmosphériques. Plus précisément, on observe un rapport DIN:DIP moyen de l'ordre de 60 dans le bassin ouest et légèrement supérieur à 100 dans le bassin est (Markaki *et al.*, 2010).

A l'équilibre, les apports externes (atmosphériques et fluviaux) sont supposés compenser les pertes de nutriments à Gibraltar (Béthoux *et al.*, 1992; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003).

### 3.8. RAPPORT N:P EN MEDITERRANEE

En Méditerranée, on observe des rapports molaires d'abondance inhabituels, caractérisés par un déficit en P par rapport à N (N:P inférieur à la valeur de Redfield). A l'image de ce qui est observé pour les concentrations, les rapports N:P et Si:N augmentent d'ouest en est. Ainsi, dans le bassin ouest, N:P est environ égal à 20, et Si:N inférieur à 1, alors que N:P et Si:N sont supérieurs à 25 et 1.3, respectivement, dans le bassin est (Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003).

Une des hypothèses fréquemment évoquées pour expliquer cette particularité est une forte contribution des sources externes (Durrieu de Madron *et al.*, 2011). En effet, comme cela vient d'être présenté, les apports atmosphériques et fluviaux présentent tous deux un déficit en P par rapport à N (Guerzoni *et al.*, 1999; Herut *et al.*, 1999; Ludwig *et al.*, 2009), qui s'accroît de plus d'ouest en est pour les dépôts atmosphériques. Une autre hypothèse avancée pour expliquer les fortes valeurs du rapport N:P, implique une contribution possible de la diazotrophie (Béthoux and Copin - Montégut, 1986). A l'heure actuelle, la question de la diazotrophie est encore débattue, même si la grande majorité des observations suggèrent une fixation d'azote atmosphérique négligeable sur le bassin (Bonnet *et al.*, 2011; Ibello *et al.*, 2010; Sandroni *et al.*, 2007; Yogev *et al.*, 2011). Des études récentes ont par exemple montré que la fixation d'azote pouvait être stimulée par l'apport de poussières sahariennes (Ridame *et al.*, 2013), mais aussi ne pas être limitée à la seule couche euphotique (Halm *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2003). Enfin, il a aussi été suggéré par (Krom *et al.*, 2004) que les processus de dénitrification (réduction des  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$  par certaines bactéries en milieu anoxique) étaient faibles en Méditerranée, aussi bien dans les sédiments que dans les eaux profondes, avec pour conséquence possible d'augmenter le rapport N:P.

Les fortes valeurs du rapport N:P suggèrent un rôle important du P qui est souvent considéré comme l'élément limitant, ou co-limitant, de la PP en Méditerranée (Krom *et al.*, 2010). Cette carence relative en P a aussi une influence sur la structure du réseau trophique. On observe une domination du réseau trophique par les organismes de petite taille (Siokou-Frangou *et al.*, 2010; Uitz *et al.*, 2012), particulièrement bien adaptées à cette situation. Une autre conséquence des faibles concentrations en P est que l'on observe des temps de recyclage du P organique très courts (Dolan *et al.*, 1995; Thingstad and Rassoulzadegan, 1995).

## 4. Problématique scientifique et objectifs de la thèse

En Méditerranée, la distribution spatiale des concentrations en nutriments est relativement bien connue à l'échelle du bassin. En revanche, très peu d'études ont porté sur la variabilité temporelle des nutriments (Kress and Herut, 2001; Marty and Chiavérini, 2002; Psarra *et al.*, 2000; Souvermezoglou *et al.*, 1992), malgré leur rôle clef dans le contrôle de la dynamique phytoplanctonique. Ce constat découle directement d'un manque d'observations *in situ*. En effet, même la base de données publiée par (Lavezza *et al.*, 2011), qui regroupe l'essentiel des profils acquis en Méditerranée depuis les années 1960 (soit plus de 2500 profils, après contrôle qualité), présente une résolution temporelle trop faible. A titre d'exemple, les profils de  $[\text{NO}_3^-]$  disponibles par



saison ont été représentés sur la Figure 8, et illustrent la difficulté d'aborder la question de la variabilité temporelle, même à une échelle saisonnière, à partir des données disponibles. Certaines zones comme le sous-bassin tyrrhénien ou le bassin oriental sont clairement sous-échantillonnés, particulièrement en hiver, période où les processus convectifs sont les plus importants. Ce manque d'observations est d'autant plus problématique que, malgré son extension géographique limitée, la Méditerranée est caractérisée par une dynamique complexe qui influence la distribution des nutriments sur des échelles de temps très différentes. Ainsi, à ce jour, la majorité des études biogéochimiques sont réalisées à l'échelle climatologique (Manca *et al.*, 2004), par télédétection (Bosc *et al.*, 2004; D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009) ou par modélisation (Crise *et al.*, 1998; Crispi *et al.*, 2001; Lazzari *et al.*, 2012), et la variabilité temporelle des nutriments en Méditerranée demeure encore très largement méconnue.

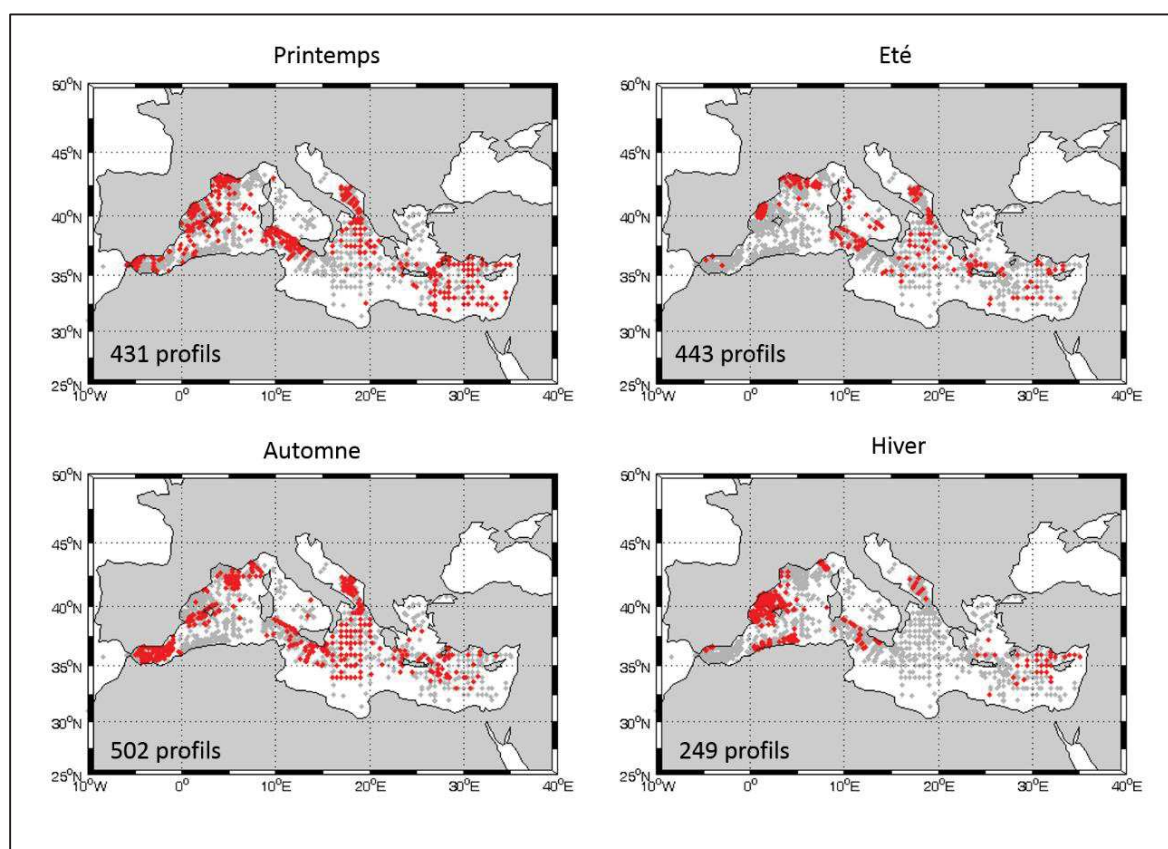


Figure 8 | Profils de  $[\text{NO}_3^-]$  disponibles par saison, avec au moins une mesure dans les 25 premiers mètres (points rouges).

L'objectif principal de cette thèse est d'examiner, à différentes échelles, la variabilité temporelle des nutriments en Méditerranée, à partir de données *in situ* (seules les fractions inorganiques ont été considérées, et pour cette raison, dans les chapitres suivants, le terme de nutriment pourra être abusivement utilisé pour désigner les nutriments inorganiques). Nous nous sommes plus particulièrement concentrés sur les mécanismes abiotiques, afin de répondre aux questions suivantes :

- Comment se définissent les interactions entre les processus physiques et biogéochimiques qui contrôlent les cycles saisonniers observés en Méditerranée ?
- Quelle est la contribution des processus qui interviennent sur des échelles de temps courtes (la mésoéchelle et les apports atmosphériques).
- Est-il possible d'observer des variations à plus long terme (*i.e.* à l'échelle décennale) des concentrations en nutriments ?

Pour répondre à ces questions, notre travail s'est porté tout d'abord sur la Méditerranée nord-occidentale, qui est une zone clef pour le fonctionnement du bassin tout entier. Les données de la série temporelle DYFAMED ont été exploitées (chapitre II), et les profils mensuels réalisés depuis plus de 20 ans ont permis de décrire avec une résolution unique le cycle saisonnier des nutriments et, d'analyser les tendances à long terme (*i.e.* décennales). La contribution des dépôts atmosphériques a aussi été évaluée grâce aux échantillons collectés au site côtier du Cap Ferrat (chapitre III).

Pour le reste de la Méditerranée, l'étude de la variabilité temporelle des nutriments, pratiquement irréalisable à partir des bases de données classiques, a été possible grâce à l'acquisition des premiers profils de  $[\text{NO}_3^-]$  acquis par des flotteurs Bio-Argo (EQUIPEX NAOS, <http://www.naos-equipex.fr/>). L'objectif des chapitres IV et V est de présenter ces données d'un nouveau genre et, qui plus est, uniques en Méditerranée. Les valeurs autonomes de  $[\text{NO}_3^-]$  étant dérivées de mesures optiques, un effort significatif a été apporté à la calibration et au contrôle qualité des données, et a fait l'objet du chapitre IV. L'exploitation de ces mesures, dans le chapitre VI, a ensuite permis, d'une part, d'élargir l'étude du cycle saisonnier des concentrations en nutriments en différents endroits du bassin (sous-bassins liguro-provençal, tyrrhénien, ionien et levantin) et, d'autre part d'améliorer la connaissance des processus haute fréquence (comme par exemple les processus de mésoéchelle).



# CHAPITRE II

## DYFAMED : 20 ANS DE MESURES POUR L'ETUDE DES NUTRIMENTS EN MEDITERRANEE NORD-OCCIDENTALE

### Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons les données de  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  et  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  mesurées à la station DYFAMED (Méditerranée nord-occidentale), qui est la plus longue série temporelle hauturière de Méditerranée. L'objectif est de caractériser la variabilité saisonnière et l'éventuelle évolution décennale des concentrations en nutriments, dans une zone clef de la Méditerranée. Les résultats obtenus permettent de décrire, avec une précision rarement atteinte, le cycle saisonnier caractéristique de la zone. Les concentrations en nutriments sont généralement faibles en surface, sauf en hiver et au début du printemps, quand les processus de mélange sont importants. Les variations saisonnières de la MLD contrôlent en grande partie ce cycle, même si une relation quantitative apparaît impossible à établir avec la résolution disponible (*i.e.* mensuelle). L'étude des rapports molaires d'abondance nous permet de plus d'établir que le phosphore semble contrôler la PP en été et en automne, et qu'il joue un rôle équivalent à celui de l'azote en hiver et au printemps. Sur la période 1991-2011, et pour la première fois en Méditerranée, nous mettons en évidence des tendances décennales dans les eaux profondes (augmentation de +0.23% des concentrations en nitrate et diminution de -0.62% des concentrations en phosphore).



## 1. Introduction

### 1.1. DYFAMED : UNE SERIE TEMPORELLE UNIQUE

La série temporelle à long terme DYFAMED (DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) concerne la zone centrale du sous-bassin ligure (position 43°25N 07°52E), à 50 km de Nice. C'est un site hauturier (2350m de profondeur) caractéristique des eaux oligotrophes à mésotrophes, et situé dans le plus vaste biorégion de type « bloom » de Méditerranée (*sensu*, D'Ortenzio *et al.*, 2009). Le site est soumis à d'importants forçages physiques (action de vents froids et secs - Mistral et Tramontane) qui induisent chaque hiver un approfondissement important de la ML (Marty *et al.*, 2002; Marty and Chiavérini, 2010). Ces différentes caractéristiques font de DYFAMED un site unique, et particulièrement pertinent pour l'étude des processus biogéochimiques, en Méditerranée.



Figure 9 | Le Téthys II.

Depuis 1991, les paramètres hydrologiques (pression, température et salinité) et biogéochimiques de base (fluorescence, oxygène dissous, pigments, nutriments, *etc.*) sont mesurés sur la base de campagnes mensuelles à l'aide du navire Téthys II (Figure 9). Les profils CTD sont réalisés dans la couche 0-2000m et sont accompagnés de prélèvements d'eau par 12 bouteilles Niskin. Le site comporte également un mouillage permanent équipé de pièges à particules et d'une bouée météorologique (Bouée Côte

d'Azur) mise en place en 1999 par Météo-France et qui fournit des données de vents, de température et de précipitations. Davantage de détails sur le site sont donnés dans l'article 1 (voir ci-dessous).

## 1.2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux évolutions temporelles des  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  et  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  dans le sous-bassin ligure. Premièrement, l'objectif est d'examiner, à partir de la série temporelle DYFAMED, la question du cycle saisonnier et des abondances relatives (rapports molaires) des nutriments. Dans un second temps, nous analysons les données sur des échelles de temps plus longues, en nous intéressant aux variations décennales, en lien avec les variables environnementales.

Dans ce travail, nous faisons l'hypothèse que la variabilité observée à DYFAMED est essentiellement temporelle (hypothèse de la dynamique 1D). Cela implique que l'advection horizontale soit le plus souvent négligeable, et que la zone centrale du sous-bassin ligure puisse être considérée comme spatialement homogène (e.g. (Andersen and Prieur, 2000; Niewiadomska *et al.*, 2008)). Les paragraphes qui suivent résument les principaux résultats obtenus, qui ont été publiés dans *Deep-Sea Research I*, où ils sont discutés de manière approfondie, et comparés à l'étude pionnière de (Marty *et al.*, 2002).

# 2. Variabilité saisonnière des concentrations en nutriments en Méditerranée nord-occidentale

## 2.1. CONTROLE DU CYCLE SAISONNIER PAR LA MLD

En ce qui concerne la variabilité saisonnière, les résultats ont été obtenus à partir de l'ensemble des mesures acquises entre 1991 et 2011. Après contrôle qualité, les données ont permis d'observer, avec une résolution rarement atteinte en Méditerranée, le cycle saisonnier typique des latitudes tempérées, et décrit précédemment à DYFAMED par (Marty *et al.*, 2002).

A l'échelle saisonnière, les données montrent une forte similitude entre les variations de MLD et les variations de concentration en nutriments (Fig. 3, article 1). En hiver, lorsque la ML est maximale (en moyenne 70m en janvier et février), on observe une augmentation des concentrations en nutriments en surface. Cette augmentation débute en novembre-décembre lorsque la ML commence à s'approfondir, et les concentrations atteignent des valeurs maximales en janvier-février. Durant cette période, les

concentrations moyennes dans la colonne d'eau mélangée sont de l'ordre de 2-3  $\mu\text{M}$  pour les nitrates, 0.10-0.13  $\mu\text{M}$  pour les phosphates et 2  $\mu\text{M}$  pour les silicates. Au printemps (mars-avril), l'augmentation progressive des températures provoque une diminution de la MLD, et une stratification des eaux de surface qui ne sont dès lors plus approvisionnées en nutriments depuis les couches sous-jacentes. Les concentrations en nutriments diminuent rapidement en surface, conséquence d'une forte consommation par la PP, observée à cette période (Marty *et al.*, 2002). Cette décroissance est cependant moins prononcée pour les silicates, suggérant que leur rôle est secondaire (ou, du moins, très occasionnel) dans le contrôle de la PP. De juin à octobre (*i.e.* en été et en automne), la MLD est minimale et les concentrations en nutriments faibles, sur environ 70 m. Malgré une forte variabilité interannuelle, ce cycle est observé d'une année sur l'autre, de façon récurrente.

*Les résultats obtenus confirment que le cycle annuel de la MLD contraint largement les variations de concentrations en nutriments, en surface. Néanmoins il a été montré que, sur des échelles de temps inférieures à la saison, l'étude de ces interactions est pratiquement impossible avec un échantillonnage mensuel.*

## 2.2. CONSEQUENCES SUR LES RAPPORTS MOLAIRES

### • **Considérations mathématiques : le concept de « covariation idéale »**

Après avoir examiné la question des nutriments, nous nous sommes intéressés à la variabilité saisonnière des rapports molaires, et à ses conséquences possibles en termes de limitation chimique. Rappelons d'abord que si, dans une masse d'eau, le taux net de production/consommation des nutriments dissous par les organismes marins se produit dans des proportions identiques aux rapports molaires observés dans le milieu, alors l'activité biologique est supposée ne pas modifier les rapports d'abondance du milieu. Cet équilibre a donné lieu au concept de Redfield (voir chapitre I), et a été défini par (Fanning, 1992) comme étant une situation de « covariation idéale ».

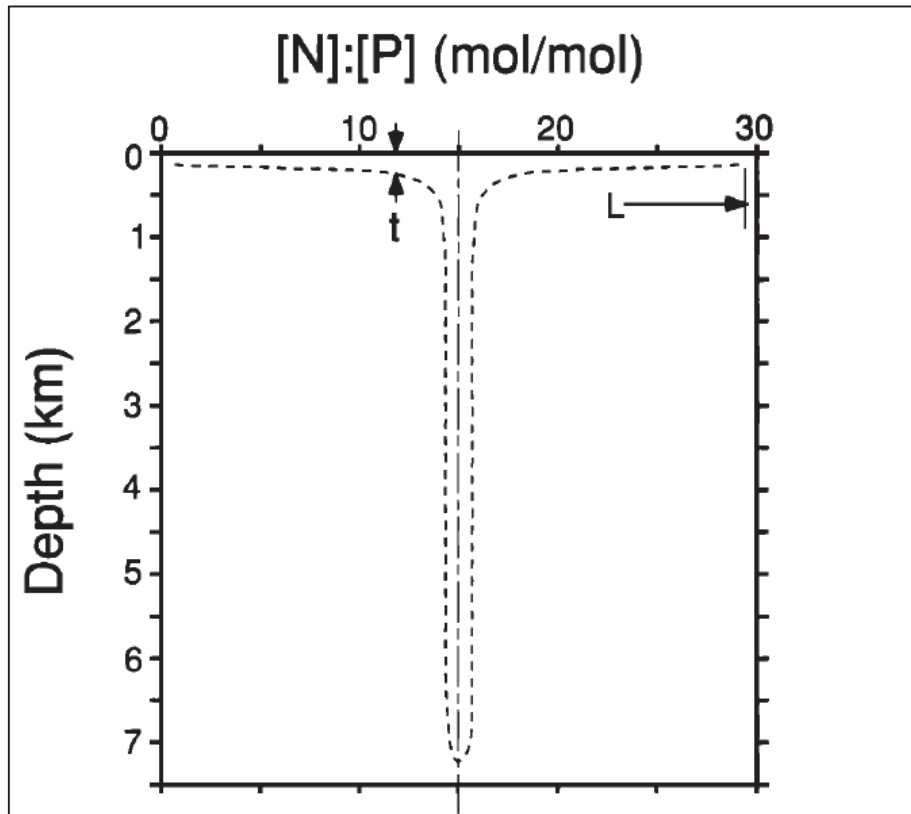


Figure 10 | Profil théorique du rapport  $[N]:[P]$  dans une situation de covariation idéale suivant les rapports de Redfield (tiré de (Fanning, 1992)).

Dans cette situation, les profils verticaux des rapports d'abondance sont quasi-rectilignes avec une enveloppe de points symétrique, centrée autour de la valeur de Redfield, et décrivant un T (*T-shape*; Figure 10). Sur la Figure 10, l'enveloppe de points traduit l'incertitude sur le calcul des rapports molaires, associée à l'erreur de mesure des nutriments. Cette erreur est d'autant plus grande que les concentrations sont plus faibles. La production ou la consommation de nutriments dissous par le phytoplancton peuvent aussi ne pas se faire dans les mêmes proportions que ce qui est observé dans l'environnement. Cette situation se distingue alors par des profils verticaux asymétriques de rapports d'abondance.

Les travaux de cette thèse ont confirmé que de faibles concentrations en nutriments entraînent une forte incertitude dans le calcul des rapports molaires. Nous avons d'ailleurs montré que cela conduisait à une convergence des rapports calculés vers des valeurs faibles, c'est-à-dire que les rapports n'étaient plus distribués de façon aléatoire et équivalente de part et d'autre du T (Fig. 5 de l'Article 1). Ces constations ont été prises en compte pour interpréter correctement les données en surface.

- **Résultats**

A DYFAMED, sur la base de l'analyse du rapport  $[\text{NO}_3^-]:[\text{PO}_4^{3-}]$ , (Marty *et al.*, 2002) ont conclu à une limitation par N en hiver et au printemps, et une limitation par P pendant la période estivale (données sur la période 1991-2011). A partir des 20 années de mesures, nous avons réexaminé cette question en nous appuyant sur le concept de covariation idéale (Fanning, 1992), et en considérant uniquement les valeurs fiables du rapport

$[\text{NO}_3^-]:[\text{PO}_4^{3-}]$  (*i.e.* en utilisant les données après contrôle qualité, vérifiant l'Equation 5 de l'article 1, et dont l'incertitude de calcul ne dépasse pas 30%). Nos résultats montrent qu'en hiver et au printemps, N et P jouent un rôle similaire, modérant quelque peu le paradigme de la limitation par le N pendant le bloom printanier. On observe un profil du rapport  $[\text{NO}_3^-]:[\text{PO}_4^{3-}]$  rectiligne (*T-shape*), centré autour de la valeur 21 caractéristique des eaux profondes à DYFAMED (Marty *et al.*, 2002; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003). En revanche, au printemps et en été, le rapport  $[\text{NO}_3^-]:[\text{PO}_4^{3-}]$  tend vers des valeurs élevées en subsurface (seule la partie droite du T est observée). Cela suggère que les besoins des organismes durant cette période ne sont plus en équilibre avec le milieu, et que les besoins en P par rapport à N sont supérieurs à ce qui est disponible. Autrement dit, le phosphore va s'épuiser plus rapidement que l'azote, est devenir, dans les limites de notre approche, probablement le facteur limitant de la PP. Comparativement aux autres éléments, le Si n'apparaît pas déficitaire au cours de l'année, même si épisodiquement il pourrait jouer un rôle.

### 3. Observe-t-on des changements depuis 1991 ?

Concernant la variabilité à plus long terme (*i.e.* décennale), seule la couche profonde, relativement stable (Béthoux and Gentili, 1994) et peu affectée par les processus saisonniers, a été analysée. Des tests d'hypothèses statistiques ont ensuite été utilisés pour l'analyse des séries temporelles (ces méthodes sont présentées en détail dans l'Annexe 1). Dans cette thèse, l'analyse sur la tendance a été réalisée en utilisant, d'une part, le test non-paramétrique de Mann-Kendall (Kendall, 1975; Mann, 1945), et, d'autre part, une analyse de type régression linéaire. Le test non-paramétrique de Pettitt (Pettitt, 1979) a de plus été utilisé pour déterminer la présence éventuelle de points de rupture dans les séries de données.

*Les résultats ont montré qu'un changement important dans les concentrations en nutriments des eaux profondes à DYFAMED était survenu en 2005-2006. Une augmentation des concentrations en nutriments a été observée, probablement en lien avec un soulèvement des eaux profondes, induit par la présence d'une nouvelle eau dense.*

Cet évènement est très vraisemblablement la cause principale d'une augmentation globale observée dans la série des  $[\text{NO}_3^-]$  sur la période 1991-2011 (+0.23% par an), même si une contribution des sources externes (cours d'eau, dépôt atmosphérique) ne peut être totalement exclue. Pour les  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , l'augmentation brusque de 2005-2006 se superpose avec une tendance globale à la décroissance sur la période 1991-2011 (-0.62% par an). Pour les  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  aucune tendance significative n'a été détectée dans la série. Conséquence des tendances observées pour les concentrations en nutriments, on note une augmentation significative des rapports N:P (+1.14% par an) et Si:P (+0.85% par an) dans les eaux profondes à DYFAMED.



# Article I

Deep Sea Research Part I | 2015

Temporal variability of nutrient concentrations  
in the northwestern Mediterranean sea  
(DYFAMED time-series station)





# Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean sea (DYFAMED time-series station)



Orens Pasqueron de Fommervault<sup>a,b,c,\*</sup>, Christophe Migon<sup>a,b</sup>, Fabrizio D'Ortenzio<sup>a,b</sup>, Maurizio Ribera d'Alcalà<sup>d</sup>, Laurent Coppola<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230 Villefranche/mer, France

<sup>b</sup> CNRS, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche/mer, France

<sup>c</sup> ACRI-ST, Sophia-Antipolis, France

<sup>d</sup> Stazione Zoologica Anton Dohrn, 80121 Naples, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 June 2014

Received in revised form

14 January 2015

Accepted 1 February 2015

Available online 21 February 2015

### Keywords:

Northwestern Mediterranean

DYFAMED

Time-series

Nutrients

## ABSTRACT

Nitrate, phosphate, and silicate concentration profiles were measured at monthly frequency at the DYFAMED time-series station (central Ligurian Sea) between 1991 and 2011. The resulting data set, which constitutes the longest open-ocean time-series in the Mediterranean Sea, underwent quality control. A reproducible climatological pattern was observed with an unprecedented resolution, confirming the typical seasonal cycle of mid-latitudes. In summer and autumn, when the water mass is well stratified, i.e. the mixed layer depth (MLD) is shallow, nutrient concentrations in surface are very low or under the detection limit. In winter, as a result of the MLD extent, nutrients are supplied to the surface layer. Then, nutrient concentrations progressively decrease during spring. MLD appears to play a key role in controlling nutrient availability in the surface layer, but a direct, quantitative relationship between MLD and nutrient concentrations is difficult to establish due to undersampling. Regarding nutrient molar ratios (N:P, Si:N, and Si:P), results show anomalous values compared to those of other oceanic regions, presumably due to strong influence of external sources. As a consequence, nutrient molar ratios exhibit a seasonal pattern, with, in particular, an increase of the N:P ratio in condition of stratification. Over the period 1991–2011, the DYFAMED data set reveals decadal trends in nitrate and phosphate concentrations in deep waters (+0.23% and −0.62%, respectively) resulting in increasing N:P and Si:P ratios (+1.14% and +0.85% per year, respectively). Such a long-term variability is presumably related to changes in water mass and/or changes in external sources, even if it is difficult to assess due to not enough concomitant data from atmospheric and riverine inputs.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction	2
2. Experimental	2
2.1. Site description	2
2.2. Mixed layer data	3
2.3. Nutrient analysis	3
2.4. Quality control of nutrient data	3
3. Results and discussion	5
3.1. MLD dynamics	5
3.2. Seasonal variability of nutrient concentrations	5
3.3. Seasonal variability of molar ratios	7
3.4. Decadal trends in nutrient concentrations in deep layer	9

\* Corresponding author at: Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche/mer, France. Tel.: +33 4 93 76 39 86; fax: +33 4 93 76 37 39.

E-mail address: [orens.de-fommervault@obs-vlfr.fr](mailto:orens.de-fommervault@obs-vlfr.fr) (O. Pasqueron de Fommervault).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.02.006>

0967-0637/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

4. Conclusions .....	10
Acknowledgements .....	11
Appendix Supporting information .....	11
References .....	11

## 1. Introduction

The distribution of nutrient concentrations is driven by a complex combination of biotic (*i.e.* phytoplankton production, excretion and remineralisation) and abiotic forcing (upwelling, thermohaline circulation, atmospheric and terrestrial inputs). Among the abiotic factors, the mixed layer depth (MLD, which indicates on the depth reached by turbulent mixing in a recent past; Brainerd and Gregg, 1995; Kara et al., 2003; de Boyer Montegut et al., 2004) is probably the most important. MLD variability has important repercussions on nutrient distribution, as it is known to play a key role in controlling the nutrient re-distribution in the water column and, therefore, driving their availability to phytoplankton (Mann and Lazier, 1996). In temperate regions, primary production is critically controlled by nutrient availability, which, in turn, is strictly dependent on MLD dynamics (Obata et al., 1996; Wilson and Coles, 2005).

Compared to other temperate seas, the Mediterranean Sea exhibits extremely low nutrient concentrations (McGill, 1965; Krom et al., 1991), with a significant geographical variability characterised by a west-to-east gradient (Pujo-Pay et al., 2011; Moutin and Prieur, 2012). At climatological scale, the gradient is often considered as a consequence of the anti-estuarine circulation of the basin (Crispi et al., 2001). Few nutrients available in the Atlantic surface inflow entering the Mediterranean Sea are consumed along the way to the eastern basin, and exported to deep water (Crise et al., 1999; Lazzari et al., 2012). A major part of these nutrients do not cross the Sicilian strait and are stored into the western basin. It results in an outgoing Mediterranean nutrient-enriched water flow at Gibraltar, and a loss of nutrients (10% for N and P, and up to 50% for Si; Durrieu de Madron et al., 2011). A compensation from external sources is commonly postulated (Béthoux et al., 1998; Ribera d'Alcalà et al., 2003).

Another specificity of the Mediterranean Sea is the anomalous value of nutrient molar ratios, compared to those of other oceanic regions (Herut et al., 1999; Kress and Herut, 2001; Pujo-Pay et al., 2011; Ribera d'Alcalà et al., 2003). In particular, N:P ratios in the stocks are high, compared to the typical value of 16, but the Redfield model (Redfield, 1934) may not be relevant for semi-enclosed seas such as the Mediterranean (Takahashi et al., 1985; Geider and La Roche, 2002; Wang et al., 2013). Basically, it is explained either by the strong influence of external sources, which are generally N-enriched, relative to P (Krom et al., 2004; Bartoli et al., 2005; Markaki et al., 2010; Ludwig et al., 2009), or to dinitrogen fixation (Béthoux et al., 1998; Sachs and Repeta, 1999; Pantoja et al., 2002), although this process might not be significant in the Mediterranean Sea (Ibello et al., 2010; Sandroni et al., 2007; Yogeve et al., 2011). Consequently to this high N:P ratio, it is commonly admitted that phytoplankton and heterotrophic bacteria in the western basin are limited by phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) during the stratification period (*e.g.*, Thingstad et al., 1998; Migon and Sandroni, 1999; Marty et al., 2002), while phytoplankton growth in the euphotic layer is limited by N during the spring bloom period (*e.g.* Béthoux et al., 1992; Marty et al., 2002; Durrieu de Madron et al., 2011).

From this point of view, the northwestern Mediterranean area plays a crucial role in the functioning of the whole basin. In winter, submitted to a strong physical forcing (due to the action of cold and dry winds, combined with low temperatures) surface waters are cooled and their evaporation is enhanced, increasing their salinity. This regularly initiates the process of convection, which conducts,

sometimes, to dense water formation events (Marty et al., 2002; Millot and Taupier-Letage, 2005; Marty and Chiaverini, 2010). Strong MLD events drive the thermohaline circulation of the whole northwestern Mediterranean (MEDOC Group, 1970), and also contribute to re-distribute nutrients within the water column. The role of intense convection events (and MLD in general) on the Mediterranean nutrient distribution is still debated. Modeling exercises (Crise et al., 1998; Crise et al., 1999) identify deep convection events as the primary factor in determining the seasonal nutrient availability in the surface layer. Recently, autonomous platforms smoothed this statement by observing a nitrate increase two months before the deep convection event (D'Ortenzio et al., 2014). Only based on a one-year sampling, the results obtained from autonomous platforms confirmed, however, that only a seasonal monitoring may shed light on the interactions between MLD and nutrient distribution in a complex area such as the northwestern Mediterranean.

However, despite several studies already carried out in the Mediterranean Sea (*e.g.* Béthoux et al., 1998; Kress and Herut, 2001; Marty et al., 2002; Ribera d'Alcalà et al., 2003; Krom et al., 2004; Durrieu de Madron et al., 2011), seasonal and inter-annual dynamics of nutrient concentrations remain poorly known. In this context, measurements from the DYFAMED time-series sampling station (located in the northwestern Mediterranean area) constitute an invaluable data set to study evolving Mediterranean biogeochemistry. The present paper firstly proposes to address the climatological pattern of the seasonal cycle of nutrients and molar ratios. Our results were directly compared to the pioneer study of Marty et al. (2002), who worked on part of the same time-series: we analysed more deeply the link between nutrient seasonal variability and abiotic forcing. In addition, the seasonal shift from N-limitation during winter and spring to P-limitation during the oligotrophic period, observed by Marty et al. (2002) was re-examined. In the second part of the paper, we also analysed longer time scales, by exploiting the 21-year data collected at DYFAMED. It is likely that rapid environmental, climatic and meteorological changes around the Mediterranean basin are capable of altering the stocks and the molar ratio of nutrients at decadal time scales (Turley, 1999; Marty and Chiaverini, 2010). Due to relatively reduced dimensions of the basin ( $2.51 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) and very short residence time of Mediterranean waters (50–100 years; Millot and Taupier-Letage, 2005), compared to those of the global ocean (500–1000 years), the Mediterranean area could be then considered as a “sentinel” to identify the effect of climate change on ocean biogeochemistry (Siokou-Frangou et al., 2010). In this paper, we addressed more specifically, and for the first time in the western Mediterranean, the decadal evolution of nutrient concentrations, in relation to environmental variables (MLD, external inputs *etc.*).

## 2. Experimental

### 2.1. Site description

The DYFAMED site is located in the central Ligurian Sea (28 nautical miles off the continental French coast, 2350 m deep, 43°25'N, 7°52'E; Fig. 1). Cruises were conducted every month, apart from impossibility due to bad meteorological conditions or ship maintenance. CTD casts were obtained on each cruise (Marty and Chiaverini, 2010). Additional

data were collected in 2004 during nine MELISSA (MÉditerranéenne LimitationS Saisonnières) cruises, in January and February, and from April to October. The DYFAMED station is surrounded by the permanent geostrophic Ligurian frontal jet flow that results from the cyclonic circulation of the Northern Current (Millot, 1999). This front creates a band (~30 km width, more than 250 m depth) that presumably separates the sampling area from coastal lateral inputs by a strong horizontal density gradient (Niewadowska et al., 2008). The Northern Current also isolates the sampling area from direct riverine inputs, such inputs being in addition particularly poor in the Ligurian Sea (Migon, 1993). Episodic, infrequent intrusions of waters from the Northern Current may occur in winter (Millot, 1999). However, the site is believed minimally affected by lateral inputs. Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP) measurements have shown that the DYFAMED station is sheltered from the Northern Current (Andersen and Prieur, 2000). Three major water masses are evidenced in the area (Béthoux et al., 1998; Millot, 1999; Marty and Chiaverini, 2010): the surface water (~0–200 m-depth), strongly affected by local climatic conditions (Schröder et al., 2006), the subjacent layer (approximately between 200 m and 600 m depth at the DYFAMED site) characterised by maximum temperature and salinity due to the intrusion of Levantine Intermediate Water (Millot, 1999; Marty and Chiaverini, 2010), and the deep layer characterised by low salinity, and low temperature.

## 2.2. Mixed layer data

Temperature and salinity profiles from 1991 to 2011 were post-calibrated (using the standard Sea-Bird Electronics method) and all spikes and questionable data were removed from the data set. The potential density was calculated using the Thermodynamic Equation of Seawater – 2010 (TEOS-10).

The intensity of mixing was assessed through the variation of the MLD. Here, the MLD was calculated as the depth where the difference of density from the surface reference, fixed at 10 m-depth, is  $0.03 \text{ kg m}^{-3}$  (de Boyer Montegut et al., 2004; D'Ortenzio et al., 2005). Density profiles were calculated from temperature and salinity profiles and linearly interpolated at 1 m-depth interval. If no observation was available at 10 m, the shallowest measurement was used as the surface reference if it was above 20 m, otherwise MLD was not computed.

## 2.3. Nutrient analysis

From 1991 to 2011, time-series nutrient concentrations have been measured at the DYFAMED site. Nutrient samples were collected using 12 clean 12 L Niskin bottles (General Oceanics 1010X) mounted on a carousel water sampler (SeaBird SBE32) with CTD sensors (Seabird SBE911). The bottles were generally closed at 12 depths (10, 30, 50 or Deep Chlorophyll Maximum, 80, 120, 200, 300, 500, 800, 1000, 1500 and 2000 m), and samples were transferred to 60 mL polyethylene flasks. These samples were poisoned with  $100 \mu\text{L HgCl}_2$  (i.e.,  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Kirkwood, 1992), and stored in a dark room at  $5^\circ\text{C}$  until analysis (until 2009), or placed directly to a freezer (from 2009 to 2011). After Dore et al. (1996), low inorganic nutrient concentrations (basically oligotrophic seawater) can be adequately maintained for several months if samples are frozen immediately after collection. Only low concentrations of phosphate may be affected by the freezing process. However, the consequence is to increase variability, but not to bias the result in one direction or the other. Furthermore, the effect on phosphate concentration is small, only detectable using sensitive low-level techniques, and would be included in the normal analytical variability of standard techniques (Dore et al., 1996). The same applies to nitrate concentrations. Samples with silicate concentrations  $> 120 \mu\text{M}$  may also be biased by freezing, due to silicate polymerisation, but this does not apply to the concentration range of the present data set.

All nutrient samples were analysed by standard automated colourimetry system, using a Technicon AutoAnalyser II (from 1991 to 2008) and since 2009 with a Seal Analytical continuous flow AutoAnalyser III (AA3) at the Observatoire Oceanologique de Villefranche-sur-Mer. Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ions were analysed according to the protocol of Bendschneider and Robinson (1952) with a detection limit of  $0.05 \mu\text{M}$  and  $0.01 \mu\text{M}$  (since 2009). Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ions were analysed according to the protocol of Murphy and Riley (1962) with a detection limit of  $0.02 \mu\text{M}$ . Silicate ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) ions were analysed according to the protocol of Strickland and Parsons (1972) with a detection limit of  $0.05 \mu\text{M}$  and  $0.02 \mu\text{M}$  (since 2009). For the present work, the total number of raw data was 3579 (nitrate), 3290 (phosphate), and 3699 (silicate).

## 2.4. Quality control of nutrient data

Owing to the strong scattering of results, caused by various types of possible errors (uncertainty on measurements, approximations,

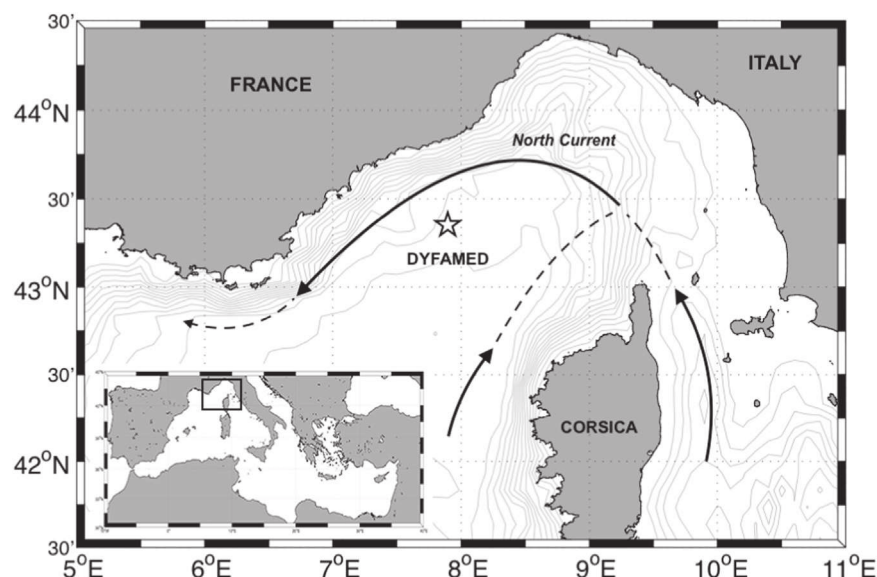


Fig. 1. Location of the DYFAMED time-series sampling site. The black arrows figure the North Current circulation in surface.

change of operator, etc.), nutrient data underwent a quality control. As a first step, data were pooled per month to avoid biases due to seasonal variations. Then, data were pooled by depth class (Table 1), in order to get homogeneous data within each class (surface water was typically better sampled than deeper water). For each depth and each nutrient, a central trend and a scattering index were computed. The median has been selected as the central trend, because it is statistically more robust and little influenced by outliers compared with, e.g. the mean, and the median absolute deviation (MAD) was used to measure the scattering of data. For a given nutrient, and for each depth, MAD is computed as follows:

$$MAD = \text{mdn}(|x_i - \text{mdn}(x_i)|) \quad (1)$$

where  $\text{mdn}$  is the median, and  $x_i$  the ensemble of measured concentrations within a given depth class. To render MAD a consistent estimator for the estimation of the standard deviation ( $\sigma$ ), a scale

factor  $b$  is defined as

$$\sigma \simeq b \text{ MAD} \quad (2)$$

$b$  is determined from the quantile function of the  $x_i$ , and is usually taken to be 1.4826 for normally distributed data. From the above, 1.4826 MAD is approximately equal to the standard deviation. Then, for each nutrient, a median profile and confident intervals have been determined. Measurements are considered as wrong if

$$|x_i - \text{mdn}(x_i)| / (b \cdot \text{MAD}) \geq 3 \quad (3)$$

Measurements are considered as questionable if

$$3 \geq |x_i - \text{mdn}(x_i)| / (b \cdot \text{MAD}) \geq 2 \quad (4)$$

Measurements are considered as good if

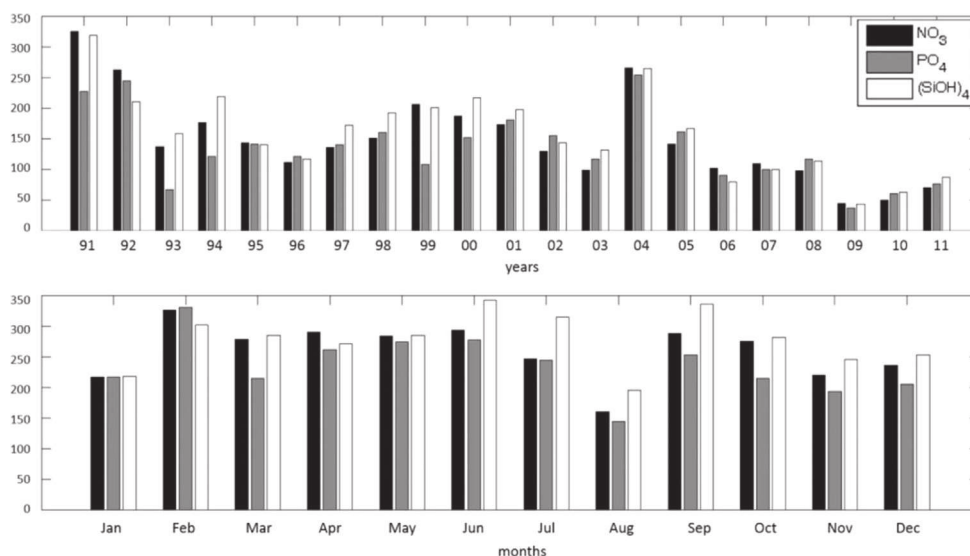
$$|x_i - \text{mdn}(x_i)| / (b \cdot \text{MAD}) \leq 2 \quad (5)$$

**Table 1**

Distribution of available data according to depth. Reference depths and associated intervals are given (in db) for each nutrient.

Depth classes		Nitrate	Phosphate	Silicate
Reference [db]	Interval [db]	Number of sampling		
5	0–10	198	252	326
20	10–30	239	260	342
40	30–50	328	277	342
60	50–70	221	195	213
80	70–90	207	183	199
100	90–110	196	179	188
130	110–150	326	294	310
175	150–200	232	211	217
250	200–300	156	138	148
350	300–400	152	136	148
450	400–500	162	143	157
550	500–600	143	125	139
700	600–800	279	245	272
900	800–1000	174	158	166
1150	1000–1300	163	141	149
1550	1300–1800	229	201	215
2000	> 1800	174	152	168
Total sampling		3579	3290	3699

After the quality control processing and considering only data above detection limit, 87%, 86%, and 90% of the data for nitrate, phosphate, and silicate, respectively, were considered as good data. It should also be mentioned that values available once the quality control process is applied are not necessarily correct, they are just considered as non-aberrant. This procedure may delete some low-frequency extreme events, but it result in a limited effect on the study of seasonal processes and decadal trends. In the following, only data that fulfill Eq. (5) are taken into account. Distribution of sample number per year and per month is given in Fig. 2. Years 1991 and 2004 were well sampled due to the monthly double casts performed at the DYFAMED site (1991) and to additional data from the MELISSA project (2004). In 2009–2011, nutrient samples were stored in a freezer instead of using poison ( $\text{HgCl}_2$ ), and analysed at the Marseilles Institute of Oceanography. This change in sample preservation could explain the lower quality of analyses, hence the lower number of data from this period, once the quality control was performed. At monthly scale, the sampling was fairly regular, August being the least regularly sampled (annual maintenance of the ship). Raw DYFAMED and MELISSA nutrient concentration data, and the associated controlled values, can be found at <http://oceans.obs-vlfr.fr/pub/laurcopp/>.



**Fig. 2.** Distribution of sample number per year and per month.



### 3. Results and discussion

#### 3.1. MLD dynamics

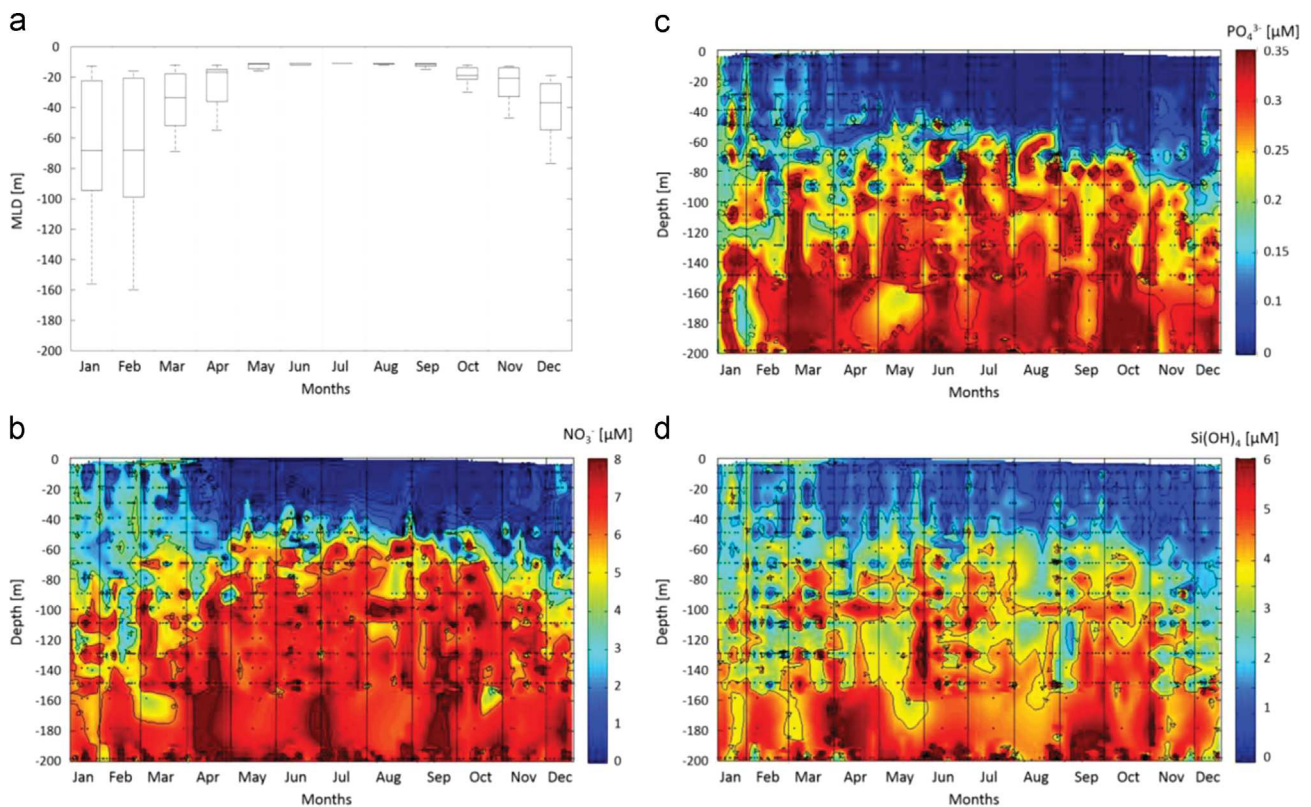
At climatological scale, MLD exhibits the typical pattern of temperate seas (Fig. 3a). In autumn and winter, deepening of the MLD is observed, with maximum median values around 70 m-depth in January and February. This period is characterised by strong scattering of MLD values (Fig. 3a), and MLD deeper than 100 m-depth are often observed. In spring, there is a gradual decrease of surface density, leading to a progressive stratification of the water column. Consequently, the MLD becomes thinner and rarely exceeds 60 m (median values around 30 m in March, falling around 10 m in May). During summer, MLD values and scattering are minimal, indicating low inter-annual variability. Our data confirm the climatological patterns already described in the past (Marty and Chiaverini, 2010; Heimbürger et al., 2013). MLD time-series (Fig. 4a) also confirm a strong variability in winter, at inter-annual scale. In particular, years 1999, 2000, 2005 and 2006 were characterised by strong MLD, *i.e.*, deeper than 300 m (Fig. 4a). In particular, the MLD was very intense in winter 2006, with values greater than 2000 m, which was observed for the first time at DYFAMED, and evidenced using modelling approach (Heimbürger et al., 2013). Conversely, from 2006 to 2011, no significant events were measured at the DYFAMED station. Over this period, the MLD never exceeded 200 m-depth.

The analysis of MLD time-series is particularly problematic when winter events are analysed. Median values of MLD deduced from monthly cruises are underestimated because mixing events can be shorter than the temporal interval of the measurements. Moreover, cruise sampling are cancelled when extreme weather conditions occur (*i.e.*, during convection). In the following, we will discuss the possible impact of these results, by comparing them

with nutrient data. Despite this limitation, MLD data at DYFAMED provide enough information to improve our comprehension of nutrient dynamics, which will be described in the next section.

#### 3.2. Seasonal variability of nutrient concentrations

Composite years built from 1991–2011 data for each nutrient (Fig. 3b–d) exhibit clear seasonal patterns in relation to physical processes (Fig. 3a). Contrasted seasonal situations may be outlined in the surface layer, where maximum variability is generally observed (Béthoux and Tailliez, 1994), in relation to nutrient dynamics. From December to February, when maximum values of MLD are observed, nutrients accumulated in depths are brought to the surface layer, and increasing concentrations along the first one hundred metres are observed. Median concentrations range around 2.70  $\mu\text{M}$  (nitrate), 0.13  $\mu\text{M}$  (phosphate), and 2.0  $\mu\text{M}$  (silicate) (Fig. 3 and Table 2). In spring, concomitantly with a progressive stratification of the water column, one can observe a decrease in nutrient concentration in the surface layer. Median values of nitrate concentrations decrease from 2.70  $\mu\text{M}$  in February to 0.28  $\mu\text{M}$  in May (from 0.14  $\mu\text{M}$  to 0.04  $\mu\text{M}$  for phosphate). This decrease is less apparent for silicate (Fig. 3 and Table 2). Summer period typically starts in June–July. During this period, the water column is stratified (MLD is minimal), and depleted surface waters are isolated from underlying layers (Marty et al., 2002; D'Ortenzio and Prieur, 2012). Nutrient concentrations are always  $< 1 \mu\text{M}$  along the 0–50 m-depth water column, and close to (or under) the detection limit in very oligotrophic situations (Fig. 3 and Table 2). The thickness of the depleted surface layer progressively increases. During autumn, the MLD is, on average, still shallower than the depleted layer, and not yet important enough to allow the homogenisation of the water column (Fig. 3a). Depleted layers are roughly at their deepest level,



**Fig. 3.** Monthly box plot of the mixed layer depth (MLD) at DYFAMED (a). The central red mark is the median, and the edges of the box are the 25th and 75th percentiles. Composite years for nitrate (b), phosphate (c), and silicate (d) concentrations, within the 0–200 m layer at DYFAMED, drawn over a period of 20 years (1991–2011), and built using triangle-based cubic interpolation method. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

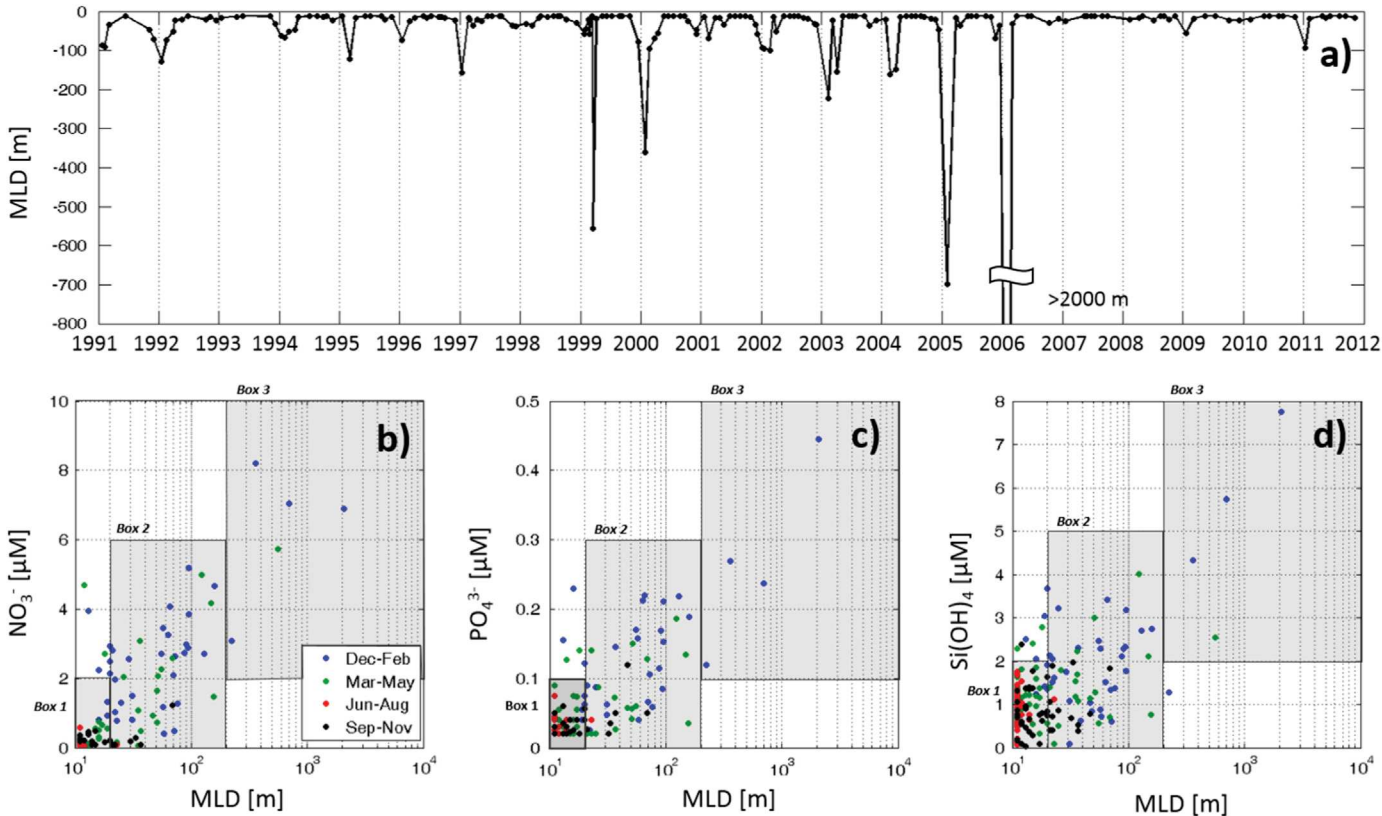


Fig. 4. MLD time-series over the 1991–2011 period (a). Scatter plot of mean concentration in the MLD versus MLD for nitrate (b), phosphate (c) and silicate (d).

**Table 2**  
Monthly median nutrient concentrations integrated over the surface layer (0–50 m), the intermediate layer 200–600 m, and the deep layer (> 800 m). The deviation is given by Eq. (2).

Months	Nitrate [ $\mu\text{M}$ ]			Phosphate [ $\mu\text{M}$ ]			Silicate [ $\mu\text{M}$ ]		
	0–50 m	200–600 m	> 800 m	0–50 m	200–600 m	> 800 m	0–50 m	200–600 m	> 800 m
Jan	$2.68 \pm 0.97$	$7.85 \pm 0.89$	$8.24 \pm 0.29$	$0.12 \pm 0.09$	$0.37 \pm 0.11$	$0.39 \pm 0.044$	$2.15 \pm 0.82$	$6.25 \pm 1.11$	$7.58 \pm 0.31$
Feb	$2.70 \pm 1.05$	$7.56 \pm 0.75$	$8.08 \pm 0.59$	$0.14 \pm 0.09$	$0.34 \pm 0.07$	$0.40 \pm 0.07$	$1.95 \pm 0.79$	$5.41 \pm 1.17$	$7.80 \pm 0.95$
Mar	$2.60 \pm 1.71$	$7.34 \pm 0.99$	$8.13 \pm 0.86$	$0.11 \pm 0.05$	$0.38 \pm 0.04$	$0.41 \pm 0.03$	$1.75 \pm 0.97$	$5.69 \pm 2.01$	$7.99 \pm 1.28$
Apr	$0.85 \pm 0.77$	$7.90 \pm 0.81$	$8.16 \pm 0.34$	$0.06 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.05$	$1.16 \pm 0.82$	$5.67 \pm 0.96$	$7.17 \pm 1.10$
May	$0.28 \pm 0.33$	$8.14 \pm 0.52$	$8.23 \pm 0.50$	$0.04 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.05$	$0.39 \pm 0.04$	$1.25 \pm 0.62$	$6.16 \pm 0.83$	$7.71 \pm 16$
Jun	$0.64 \pm 0.80$	$8.10 \pm 0.65$	$8.18 \pm 0.33$	$0.03 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.06$	$0.37 \pm 0.04$	$0.95 \pm 0.54$	$6.74 \pm 1.04$	$8.23 \pm 0.48$
Jul	$0.65 \pm 0.83$	$7.89 \pm 0.50$	$8.11 \pm 0.27$	$0.03 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.03$	$0.40 \pm 0.04$	$1.21 \pm 0.63$	$6.22 \pm 0.85$	$7.61 \pm 0.38$
Aug	$0.78 \pm 0.72$	$8.24 \pm 0.49$	$7.75 \pm 1.1$	$0.04 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.03$	$0.33 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.31$	$6.13 \pm 1.58$	$6.70 \pm 1.85$
Sep	$0.16 \pm 0.12$	$7.92 \pm 0.82$	$7.88 \pm 0.75$	$0.03 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.03$	$0.86 \pm 0.87$	$6.171.34$	$7.67 \pm 1.11$
Oct	$0.19 \pm 0.15$	$8.22 \pm 0.95$	$7.76 \pm 0.80$	$0.03 \pm 0.01$	$0.36 \pm 0.07$	$0.38 \pm 0.04$	$0.90 \pm 0.50$	$6.42 \pm 1.73$	$7.95 \pm 1.42$
Nov	$0.38 \pm 0.31$	$7.72 \pm 0.52$	$7.66 \pm 0.77$	$0.04 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.06$	$0.36 \pm 0.07$	$0.69 \pm 0.36$	$5.38 \pm 1.74$	$7.96 \pm 1.74$
Dec	$1.20 \pm 0.98$	$7.67 \pm 0.77$	$8.04 \pm 0.62$	$0.05 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.04$	$0.40 \pm 0.03$	$1.12 \pm 0.68$	$5.02 \pm 1.88$	$7.16 \pm 1.88$

reaching 70 m-depth for nitrate concentrations, and 90 m-depth for phosphate concentrations (Fig. 3). During this period, wind episodes may partly break the stratification of the water column and, therefore, allow the injection of nutrients in surface waters (DiTullio and Laws, 1991; Andersen and Prieur, 2000). However, no nutrient concentration increase was observed in surface from the present data set. This is presumably due to the monthly frequency of the sampling, which does not allow to observe short scale variations before November, when destratification is actually observed, on average (Fig. 3). Nutrients are re-injected in surface water once the MLD exceeds the depth of the depleted layer, which occurs typically in winter (Fig. 3 and Table 2).

This annual cycle is characteristic of the northwestern Mediterranean, despite possible inter-annual variations. A two-way ANOVA indicated a significant influence of seasonality on nitrate, phosphate

and silicate surface concentrations ( $p$ -value < 0.01), relative to inter-annual variability. Detailed results of the ANOVA are given in Annex. Below 200 m-depth, no clear seasonal variability can be observed (Table 2). Whatever the nutrient, intermediate and deep water appear insignificantly affected by seasonal variations. Median values of nutrient concentrations in intermediate and deep water (Table 2) are relatively constant whatever the season (around 8  $\mu\text{M}$  for nitrate, 0.3  $\mu\text{M}$  for phosphate, and 7  $\mu\text{M}$  for silicate), and characterised by low deviation. However, as the DYFAMED zone is an area where deep water formation occurs, one would also expect seasonal changes in deep water concentration. The relatively small variations observed among concentration profiles are more likely due to natural fluctuations (inter-annual variability, change in water mass, etc.), and hide the potential impact of seasonality on deep nutrient concentration. In fact, assuming a shift from an extreme summer condition (surface

water depleted from 0 to 100 m-depth) to a theoretically rectilinear profile in winter, the expected change in deep water would be around  $0.3 \mu\text{M}$  for nitrate concentrations, which is generally below the standard deviation associated with intrinsic variability due to physical processes and the whole procedure to determine nutrient concentrations (Table 2). In addition, the readjustment of deep nutrient concentrations following these events might be so rapid that it is not possible to detect concentration variations through monthly sampling. A two-way ANOVA confirms that seasonality has no significant effect on nutrient concentrations in intermediate and deep water in the present data set (see Annex).

The MLD cycle largely constrains nutrient concentrations in surface layer but a direct relationship between MLD magnitude and nutrient concentrations may be complex and not linear (Fig. 4b–d). It is clear that deep MLD, generally observed in winter and early spring, induces high nutrient concentrations (Box 3 on Fig. 4b–d). On the contrary, shallow MLD is associated with very low nutrient concentrations (Box 1, summer situation). Intermediate MLD (ranging from 20 to 100 m-depth; Box 2) are observed in autumn, spring and winter, and have different effects depending on the season. In autumn, whatever the depth reached by the MLD, nutrient concentrations remain low (MLD shallower than the depleted layer). However, it is striking that high nutrient concentrations can be observed in winter and spring even though MLD values are not exceptionally great. In other words, deep convection, which is often believed to trigger nutrient supply to the surface layer, is not necessarily needed to observe high nutrient concentrations. Such a situation (shallow MLD and high nutrients concentrations) was already observed in the past (D'Ortenzio et al., 2014; Manca et al., 2004), and related to the cyclonic circulation of the northwestern Mediterranean that uplifts the nutrient deep reservoir (Crise et al., 1999). However, this statement should be moderated, due to the monthly sampling. Indeed, observed nutrient concentrations in surface result from the past weeks of MLD dynamics and do not directly emerge from the MLD measured at the time of the sampling. The duration of winter mixing events should be taken into account, but this point cannot be here elucidated any further.

### 3.3. Seasonal variability of molar ratios

To avoid errors in the computation of molar ratios (calculated as the quotient of two elemental concentrations), essentially when nutrient concentrations are close to the analytical precision, the theoretical relative error was calculated from the partial derivative method:

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \left[ \frac{|\Delta N_1|}{N_1} + \frac{|\Delta N_2|}{N_2} \right] 100 \quad (6)$$

where  $R$  is the ratio between the two elements  $N_1$  and  $N_2$ , and  $\Delta N_1$  (resp.  $\Delta N_2$ ) the uncertainty on the measurement of  $N_1$  (resp.  $N_2$ ). Then,  $\Delta R/R$  is the relative error on the ratio. Ratios with an error greater than 30% were therefore discarded. For example, results for N:P ratio showed that, in surface (< 50 m-depth), the mean relative error value is around 75%, and can reach more than 130% in summer, when  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  concentrations are low (assuming an uncertainty on nitrate and phosphate measurement in the order of  $0.02 \mu\text{M}$ ; Aminot and Kérouel, 2007). In comparison, the maximum relative error under 200 m-depth never exceeds 10%. This results in two types of bias: scattering of the data and convergence towards low values in surface (Fig. 5), those values being generally considered not reliable (e.g. Krom et al., 1991; Marty et al., 2002). The number of N:P ratio values considered as not reliable (error greater than 30%) represents 10.5% of the whole data set, and 75% of these questionable values lie above 50 m-depth.

The DYFAMED data set was splitted into four calendar-based seasons: Winter (December–February), spring (March–May), summer (June–August), and autumn (September–November). Seasonal median profiles were obtained by calculating median values into 17 depth classes (Table 1). All year long, ratios are constant in deep and intermediate layers, and the scattering of the data is low. Median values are around 20:1 for the N:P ratio, slightly below 1 for the Si:N ratio, and around 19 for the Si:P ratio (Fig. 6). As for nutrient concentrations, seasonal changes are detected in the surface water. In winter, when the process of vertical mixing occurs, the N:P ratio exhibits a quasi-rectilinear median profile, from the bottom to the surface. The relative abundances of nutrients in surface water mirror the nitrate-to-phosphate ratio in the nutritive material stored in depths. Strong variability is observed in the surface water (down to 200 m-depth), with N:P values equivalently distributed around the median. It results in a T-shaped envelope of points, centred on 20:1 (Fig. 6a). In spring, the N:P ratio remains constant, as for winter situation. In summer, as soon as the stratification of the water column develops, the N:P ratio in surface evolves towards higher values (median value around 30, with possible maxima up to 70). Autumn may be viewed as the continuation of the summer period. During this period, the water column is still stratified, and N:P ratio values are maxima (Fig. 6a).

Marty et al. (2002) obtained similar results with respect to N:P ratio and inferred there is a N-limitation during winter and spring (because all the N:P ratio values below 20 were observed during this period). We recommend caution when addressing the complex issue of the limiting factor since it depends on both phytoplankton physiology and resource competition (Klausmeier et al., 2004). First, in winter, both nitrate and phosphate are abundant in the surface layer (Fig. 3b–d), suggesting that nutrients are probably not the limiting factor. Then, the T-shaped envelope of points observed in both winter and spring (Fig. 6a) is characteristic of ideal (i.e., non-fractioned) situation of nutrient co-variation (see Fig. 1 in Fanning, 1992). This suggests that the net removal of nitrate and phosphate by biota occurs in proportions close to the molar ratio in the stock (around 20:1), with alternation between periods of N-depletion, relative to P (right portion of the T) and periods of P-depletion, relative to N (left portion of the T). In any case, this suggests that N and P, overall, may play a similar role in the control of phytoplankton growth in blooming conditions. Therefore, N does not appear clearly as the limiting factor in winter and spring. By contrast, high values of N:P ratio observed in

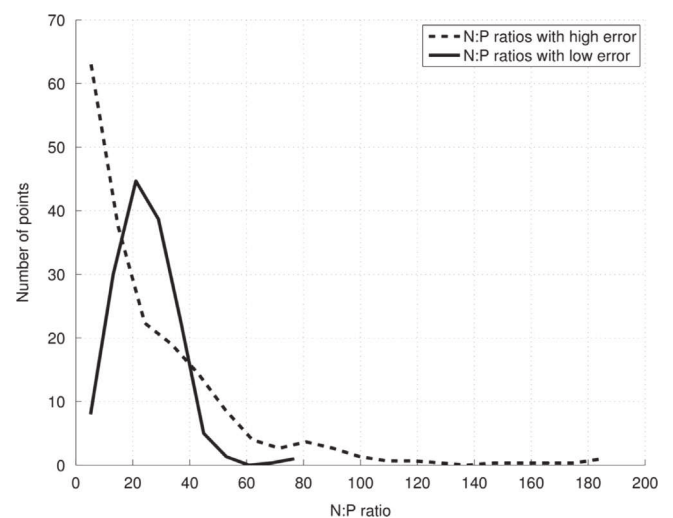
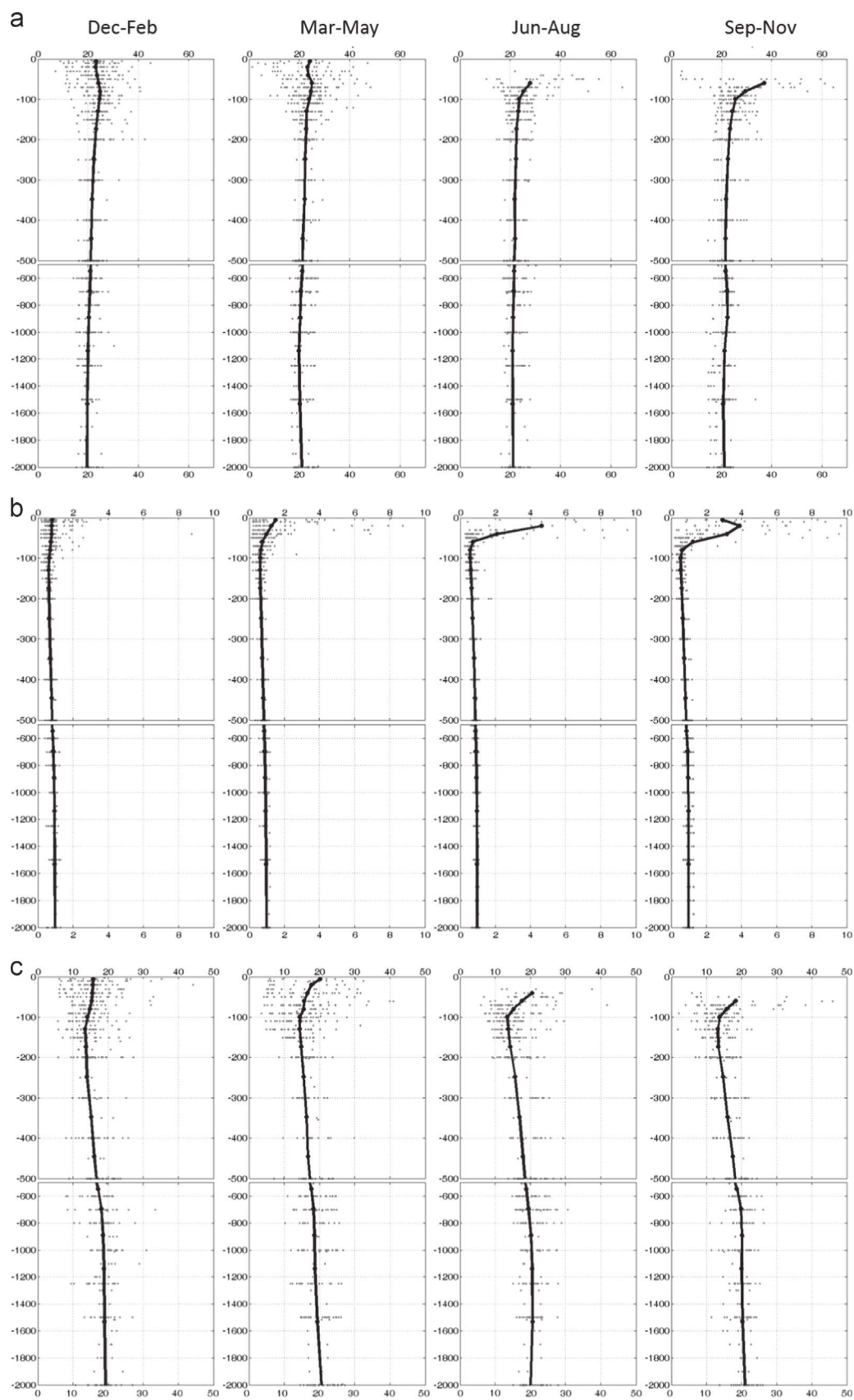


Fig. 5. Distribution of N:P ratios in surface (0–50 m), considering ratios with high (> 30%) and low (< 30%) errors.





**Fig. 6.** N:P, Si:N, and Si:P molar ratios (a, b and c, respectively). Black lines are the median profiles. Data are separated for the four seasons. Mind the scale distortion on the y-axis.

summer and spring suggest an incomplete removal of nitrate once all phosphate is consumed by phytoplankton (typical of P-limited oligotrophic configurations). With respect to Si:N and Si:P ratios, we observe increasing values from spring to autumn because surface water becomes strongly depleted in nitrate and phosphate compared to silicate (Fig. 3b–d). It is noteworthy that profiles of N:Si ratio and, more markedly, profiles of Si:P ratio display a permanent curvature in the intermediate layer. Indeed, silicate concentration profiles exhibit a different shape, compared with those of nitrate and phosphate:  $\text{Si(OH)}_4$  concentrations increase progressively from surface to depth, whereas nitrate and phosphate concentration profiles are generally characterised by a strong gradient between the depleted layer and the enriched deep layer. The behaviour of Si is different from that of other nutrients insofar as its recycling is slow, because it essentially depends on the dissolution of diatom frustules (Kamatani, 1982; Tréguer et al., 1989). Even if our results suggest that, basically, Si does not play any role in the limitation of primary production, the profiles recorded on Figs. 6b and c do not permit to discard the potential episodic control of diatom production by Si during the early bloom period, as suggested by Marty et al. (2002).

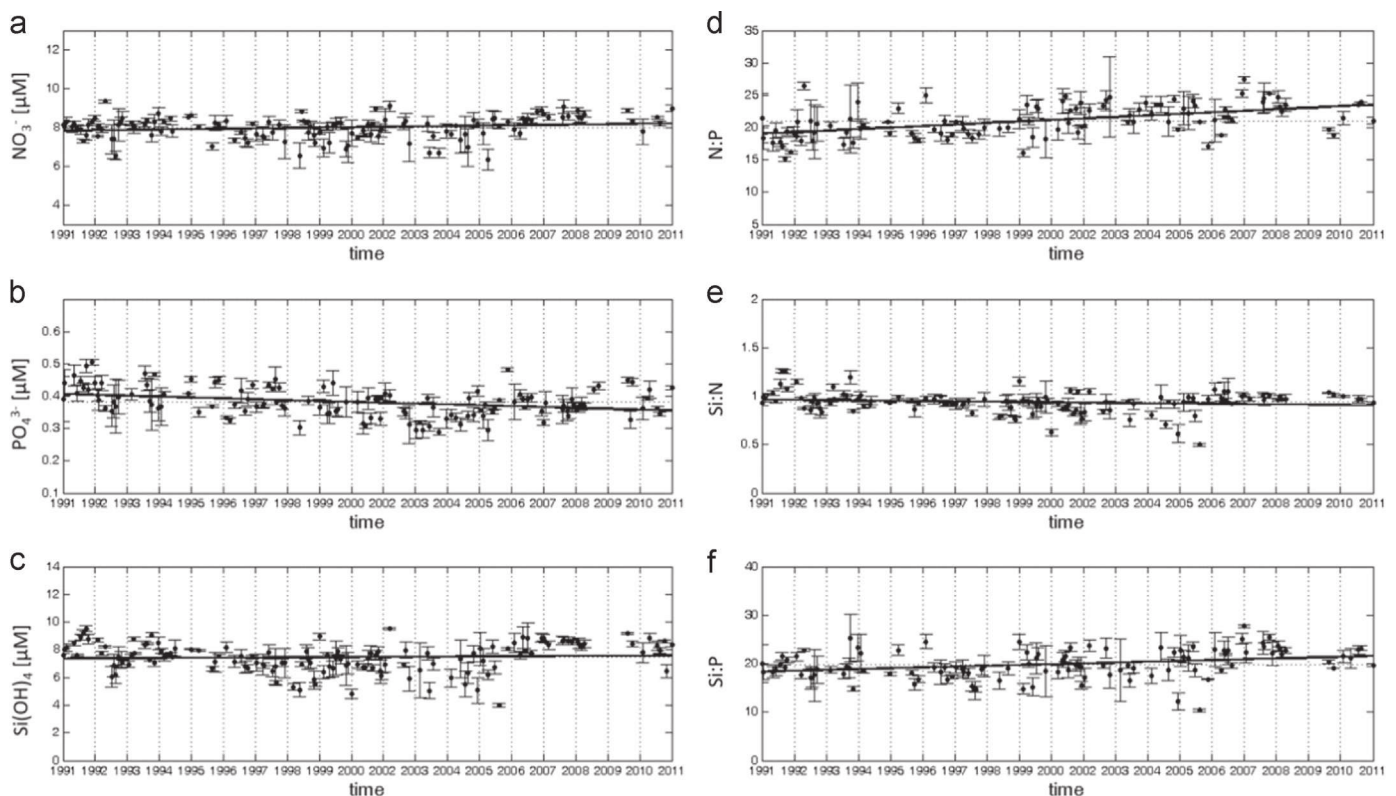
### 3.4. Decadal trends in nutrient concentrations in deep layer

Decadal variability of nutrient concentrations and molar ratio was studied by considering only samples acquired at depth (below 800 m), where the variability is the smallest (Béthoux and Tailliez, 1994). Trend analysis was conducted using the non-parametric Mann-Kendall test (Mann, 1945; Kendall, 1975), which determines whether a time-series exhibits a monotonic pattern. To support the findings, regression analysis was also performed. According to both of these tests, the null hypothesis assumes that there is no trend, and this is tested against the alternative hypothesis that assumes

that there is a trend. The non-parametric Pettitt test (Pettitt, 1979) was applied to the de-trended data (Vincent et al., 2011; Bates et al., 2012) to find a significant break in the data series. The null hypothesis of stationarity was tested against a shift in the average value. This test provides the indication of when a potential break point occurs. All tests were run at 5% significance level.

Over the 1991–2011 period, increase of nitrate concentration, and decrease of phosphate concentration were observed in deep waters (Fig. 7), and were statistically significant ( $p$ -values < 0.05; Table 3). The slopes of the regression line show an increase of 0.23% and a decrease of 0.62% per year on average for nitrate and phosphate concentrations, respectively. By contrast, silicate concentrations do not exhibit any trend over the considered period ( $p$ -value > 0.05). The Pettitt test also shows that abrupt changes were detected in 2005–2006 in all time-series (i.e., nitrate, phosphate and silicate), characterised by a slight but significant increase in nutrient concentration (Fig. 7 and Table 3). A similar analysis was achieved for molar ratios (Fig. 7 and Table 3). According to the trends displayed for nutrient concentrations, we observed a significant increase by 1.14% per year for N:P deep molar ratio, which represents an increase of 4.2 in the value of N:P ratio over the 20-year period. In the same way, the increase of Si:P molar ratios (0.85%) is mainly due to the decrease of phosphate concentration. Si:N ratio does not show any trend, even if a slight increase was observed in 2005–2006. No tipping points were detected at significant level ( $p$  < 0.05) in N:P and N:Si time-series, probably because all nutrient concentrations sharply increased in the same time, i.e., around 2005–2006.

Compared with the historical study performed by Béthoux et al. (1998) (nitrate and phosphate increased by 0.56 and 0.53% per year, respectively, over the 1961–1994 period, while silicate concentrations remained stable), the present study shows a slowing down of nitrate concentration increase by a factor of two, and a reversal of the trend



**Fig. 7.** Evolution of nutrient concentration (a) nitrate, (b) phosphate, (c) silicate and molar ratio (d) N:P, (e) Si:P, (f) Si:N in deep water at the DYFAMED site from 1991 to 2011. Data are averaged over the 800 m-bottom layer and the error bar are 2 times the standard deviation length. Regression lines are in black and triangles indicates the date of change, determined from the Pettitt test, if significant.

**Table 3**

Statistical analysis for nutrients and nutrient ratios. *P*-values less than 0.05 indicate a strong presumption against null hypothesis, meaning that result obtained from tests can be considered as significant.

	Linear regression			Mann–Kendall		Pettitt	Year
	Trend (%)	$R^2$	<i>p</i> -value	Z-statistic	<i>p</i> -value	<i>p</i> -value	
<i>N</i>	+ 0.23	0.03	$4.2 \times 10^{-2}$	2.60	$9.0 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	2006
<i>P</i>	− 0.62	0.11	$10^{-4}$	− 3.55	$3.8 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-2}$	2005
<i>Si</i>	+ 0.11	$2 \times 10^{-3}$	0.60	0.39	0.7	$1.6 \times 10^{-4}$	2005
<i>N:P</i>	+ 1.14	0.26	$< 10^{-5}$	5.75	$< 10^{-5}$	0.54	–
<i>Si:P</i>	+ 0.85	1.6	$1.5 \times 10^{-3}$	3.53	$4.0 \times 10^{-4}$	0.20	–
<i>Si:N</i>	− 0.3	0.02	0.1	− 0.52	0.6	$4.0 \times 10^{-4}$	2005

for phosphate concentration. Several reasons may account for the differences in nitrate and phosphate trends.

- (1) The statistical analysis realised by Béthoux et al. (1998) may not be directly comparable to our work. Historical data were acquired upon low frequency sampling and the spatial variability was not taken into account (e.g. gathering data from Ligurian and Alboran Seas).
- (2) Changes in external sources (atmospheric and riverine inputs) may have occurred. Particularly, an increase in nitrate flux in rivers was observed from the 1970s to the 1990s, before remaining stable in recent years (Ludwig et al., 2009). Similarly, phosphate loads increased in the 1970s (two times the nitrate increase), but a strong decrease was observed in the 1990s thanks to the ban on phosphate in detergents, and/or the upgrade of waste water treatment plants (Ludwig et al., 2009). Results observed at the DYFAMED time-series station might mirror this trend. Regarding changes in non-riverine emission sources (i.e., mainly atmospheric deposition), we have not enough post-1990s data at present time on the regional atmospheric deposition to conclude.
- (3) Changes in water mass may have occurred. An increase in the frequency and the intensity of winter convection events was recorded from 2003 to 2006 (Fig. 4), and was attributed to a significant warming and salinification of the water column (Millot et al., 2006; Schröder et al., 2006; Skliris et al., 2007), which supposedly permitted to trigger the diving process with the smallest heat loss (Leaman and Schott, 1991; Schröder et al., 2010b). At the DYFAMED site, a regular increase of temperature and salinity was recorded in deep water ( $+0.005^\circ\text{C yr}^{-1}$  and  $+0.0022 \text{ psu yr}^{-1}$  during the 1995–2005 period), and in intermediate water (Schröder et al., 2006; Marty and Chiaverini, 2010). The propagation of the Eastern Mediterranean Transient has been suggested as a possible explanation for the increase in temperature and salinity observed in intermediate waters since this event strongly affected the water flux at the Sicilian strait with an enhanced salt export from the eastern Mediterranean Sea to the western Mediterranean Sea (Klein et al., 1999). A cumulated deficit in fresh water budget over years 2003/2004/2005, and a concomitant increase in surface salinity were also observed (Stott et al., 2004; Marty and Chiaverini, 2010). This peculiar situation led to the intense winter convection observed in 2006 (Fig. 4). New warmer and saltier western Mediterranean deep water was formed (Smith et al., 2008) as already observed in winter 2004–2005 in the Gulf of Lions and in the Catalan basin (López-Jurado et al., 2005; Font et al., 2007; Schröder et al., 2006; Schröder et al., 2010b). This yielded the uplift of the old western Mediterranean deep water by several hundreds of metres (Schröder et al., 2008, 2013), which usually occurs roughly below 2000 m-depth (Van Haren and Millot, 2004). Thus, an increase in nutrient concentration over the 800 m to 2000 m-depth range that indicates an increase in water age (Kress et al., 2014;

Schröder et al., 2010a), could be the consequence of the presence of the new deep water. The abrupt change occurring in 2005–2006 (linked to the deep mixing event) is believed to strongly contribute to the increase of deep nitrate concentration over the 1991–2011 period. As well, the decrease in phosphate concentration over the 1991–2011 was probably reduced by this event. The increase in silicate concentration occurring in 2005–2006 resulting from the same event might counterbalance a gradual decrease over the 1991–2011 period and, therefore, hide any trend.

#### 4. Conclusions

For the first time, a quality-controlled 20-year data set of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean was presented. Such a rich data set, almost unique for the open Mediterranean Sea, was analysed from different perspectives. In this work, we discussed the variability of nutrient dynamics by evoking the seasonal patterns of the MLD, and we estimated the possible temporal evolutions of nutrient stocks. Phosphate controls primary production in conditions of stratification (summer and autumn oligotrophy), but our results also suggest that  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NO}_3^-$  play a similar role in blooming conditions. This contradicts the reigning paradigm of limitation driven by N in such conditions (e.g. Marty et al., 2002).

Over longer time scales, an important change characterised by an increase in nutrient concentration in the 800–2000 m-depth layer occurred in 2005–2006, presumably driven by a deep water uplift. This increase is believed the main cause in the increasing trend observed for nitrate concentration during the whole period (1991–2011), even if the contribution of external sources cannot be excluded. The same increase is superimposed upon a regular decrease in phosphate concentration. As a result of the strong decrease observed in nitrate concentration, N:P and Si:P ratios significantly increase. The trends observed suggest that the role of P as limiting factor of primary production may be currently increasing, as already suggested (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009; Durrieu de Madron et al., 2011). The perpetuation of projects such as DYFAMED time-series (as well as similar projects, as HOT or BATS) is certainly a priority for future oceanography. However, our results demonstrate that several processes are difficult to characterise with the available temporal resolution of data. Some statements of this paper should be then moderated by taking into account the bias introduced by monthly sampling. Indeed, for the case of processes that occur over a short duration (e.g. winter convection), such periods necessarily gather several sampling configurations that do not strictly correspond to the process in question. Increasing the temporal resolution of ship-based sampling is costly and logistically very difficult. However, even in optimal conditions, with unlimited ship-time and resources, meteorological conditions should prevent a long-term high-frequency sampling. The only realistic alternative is a combination of ship-based operations and autonomous sampling. The estimation of nitrate concentrations from moorings and profiling floats has been already achieved in the past (Johnson et al., 2006, 2013), strongly improving our capacity to detect and understand the chemical dynamics of the ocean at unexplored temporal scales. A nitrate sensor will be added to the DYFAMED mooring in the next months, while a network of floats equipped with nitrate (plus fluorescence, coloured dissolved organic matter (CDOM), optical backscattering coefficient (bb) and photosynthetically available radiation (PAR)) sensors is already operational in the northwestern Mediterranean (NAOS project). The combination of all the components of the future DYFAMED observing system (ship, moorings, profiling floats) will strongly enhance our capability to understand the nutrient dynamics (including chemical limitation) of the



northwestern Mediterranean. It will also provide pertinent data to confirm the present results.

## Aknowledgements

The authors acknowledge a grant provided by the ACRI-ST company and the French National Association for Research and Technology (ANRT). This work was also supported by the French MOOSE network (funded by ALLENI, INSU, EuroSites). The authors are also grateful to the French “Équipement d'avenir” NAOS project (ANR J11R107-F). The authors also thank the three anonymous reviewers who helped considerably in improving this manuscript.

## Appendix. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.02.006>.

## References

- Aminot, A., Kérouel, R., 2007. Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines: méthodes en flux continu. MEDD and Quae Publishers, France p. 188, ISBN 10 275920023X.
- Andersen, V., Prieur, L., 2000. One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events. *Deep-Sea Res.* 47, 397–422.
- Bartoli, G., Migon, C., Losno, R., 2005. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics. *Deep-Sea Res.* 52, 2005–2016.
- Bates, B.C., Chandler, R.E., Bowman, A.W., 2012. Trend estimation and change point detection in individual climatic series using flexible regression methods. *J. Geophys. Res.* 117, D16106. <http://dx.doi.org/10.1029/2011JD017077>.
- Bendschneider, K., Robinson, R.J., 1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.* 11, 87–96.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D., 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar. Chem.* 63, 155–169.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Madec, C., Gentili, B., 1992. Phosphorus and nitrogen behavior in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 39, 1641–1654.
- Béthoux, J.P., Tailliez, D., 1994. Deep-water in the Western Mediterranean Sea, yearly climatic signature and enigmatic spreading. In: Malanotte-Rizzoli, P., Robinson, A.R. (Eds.), *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*. Kluwer, Dordrecht, pp. 355–369.
- de Boyer Montegut, C., Madec, G., Fischer, A., Lazar, A., Iudicone, D., 2004. Mixed layer depth over the global ocean: an examination of profile data and a profile-based climatology. *J. Geophys. Res.* 109, C12003. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JC002378>.
- Brainerd, K.E., Gregg, M.C., 1995. Surface mixed and mixing layer depths. *Deep-Sea Res.* 42, 1521–1543.
- Crise, A., Crispi, G., Mauri, E., 1998. A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the mediterraneansea: Part i. model implementation and numerical results. *J. Mar. Syst.* 18 (1), 287–312.
- Crise, A., Allen, J.L., Baretta, J., Crispi, G., Mosetti, R., Solidoro, C., 1999. The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing. *Prog. Oceanogr.* 44 (1), 219–243.
- Crispi, G., Mosetti, R., Solidoro, C., Crise, A., 2001. Nutrient cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime. *Ecol. Model.* 138 (1), 101–114.
- DiTullio, G.R., Laws, E.A., 1991. Impact of an atmospheric- oceanic disturbance on phytoplankton community dynamics in the North Pacific Central Gyre. *Deep-Sea Res.* 38, 1305–1329.
- Dore, J.E., Houlihan, T., Hebel, D.V., Tien, G., Tupas, L., Karl, D.M., 1996. Freezing as a method of sample conservation for the analysis of dissolved inorganic nutrients in seawater. *Mar. Chem.* 53, 173–185.
- D'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., Madec, G., 2005. Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophys. Res. Lett.* 32, L12605. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL022463>.
- D'Ortenzio, F., Prieur, L., 2012. The upper mixed layer. In: Stambler, N. (Ed.), *Life in the Mediterranean Sea: A look at Habitat Changes*. Nova Science Publishers Inc, pp. 127–156.
- D'Ortenzio, F., Ribera d'Alcalá, M.R., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. *Biogeosciences* 6 (2), 139–148.
- D'Ortenzio, F., Lavigne, H., Besson, F., Claustre, H., Coppola, L., Garcia, N., Laës-Huon, A., Le Reste, S., Malardé, D., Migon, C., Morin, P., Mortier, L., Poteau, A., Prieur, L., Raimbault, P., Testor, P., 2014. Observing mixed layer depth, nitrate and chlorophyll concentrations in the northwestern Mediterranean: a combined satellite and NO<sub>3</sub> profiling floats experiment. *Geophys. Res. Lett.* 41 (18), 6443–6451.
- Durrieu de Madron, X., et al., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Prog. Oceanogr.* 91 (2), 97–166.
- Fanning, K.A., 1992. Nutrient provinces in the sea: concentrations, ratios, reaction rate ratios, and ideal covariation. *J. Geophys. Res.* 97, 5693–5712.
- Font, J., Puig, P., Salat, J., Palanques, A., Emelianov, M., 2007. Sequence of hydrographic changes in NW Mediterranean deep water due to the exceptional winter of 2005. *Sci. Mar.* 71 (2), 339–346.
- Geider, R.J., La Roche, J., 2002. Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. *Eur. J. Phycol.* 37, 1–17.
- Heimbürger, L.E., Lavigne, H., Migon, C., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Coppola, L., Miquel, J.C., 2013. Temporal variability of vertical export flux at the DYFAMED time-series station (Northwestern Mediterranean Sea). *Prog. Oceanogr.* 119, 59–67.
- Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., Mortimer, R., 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes and possible impact. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1683–1692.
- Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S., Civitarese, G., 2010. First basin-wide experimental results on N<sub>2</sub> fixation in the open Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* 37, L03608. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GL041635>.
- Johnson, K.S., Coletti, L.J., Chavez, F.P., 2006. Diel nitrate cycles observed with in situ sensors predict monthly and annual new production. *Deep-Sea Res.* 53 (3), 561–573.
- Johnson, K.S., Coletti, L.J., Jannasch, H.W., Sakamoto, C.M., Swift, D.D., Riser, S.C., 2013. Long-term nitrate measurements in the ocean using the In Situ Ultra-violet Spectrophotometer: sensor integration into the APEX profiling float. *J. Atmos. Ocean Technol.* 30 (8), 1854–1866.
- Kamatani, A., 1982. Dissolution rates of silica from diatoms decomposing at various temperatures. *Mar. Biol.* 68, 91–96.
- Kara, A.B., Rochford, P.A., Hurlburt, H.E., 2003. Mixed layer depth variability over the global ocean. *J. Geophys. Res.* 108 (C3), 3079. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JC000736>.
- Kendall, M.G., 1975. Rank Correlation Measures. Charles Griffin, London (UK) p. 202.
- Kirkwood, D.S., 1992. Stability of solutions of nutrient salts during storage. *Mar. Chem.* 38, 151–164.
- Klausmeier, C.X.A., Litchman, E., Daufresne, T., Levin, S.A., 2004. Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton. *Nature* 429, 171–174.
- Klein, B., Roether, W., Manca, B.B., Bregant, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., Luchetta, A., 1999. The large deep transient in the Eastern Mediterranean. *Deep-Sea Res.* 46, 371–414.
- Kress, N., Herut, B., 2001. Spatial and seasonal evolution of dissolved oxygen and nutrients in the Southern Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea): Chemical characterization of the water masses and inferences on the N:P ratios. *Deep-Sea Res.* 48, 2347–2372.
- Kress, N., Gertman, I., Herut, B., 2014. Temporal evolution of physical and chemical characteristics of the water column in the Easternmost Levantine basin (Eastern Mediterranean Sea) from 2002 to 2010. *J. Mar. Syst.* 135, 6–13.
- Krom, M.D., Herut, B., Mantoura, R.F.C., 2004. Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: implications for P limitation. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1582–1592.
- Krom, M.D., Kress, N., Brenner, S., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 31 (3), 424–432.
- Lazzari, P., Solidoro, C., Ibello, V., Salon, S., Teruzzi, A., Béranger, K., Colella, S., Crise, A., 2012. Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea: a modelling approach. *Biogeosciences* 9, 217–233.
- Leaman, K.D., Schott, F.A., 1991. Hydrographic structure of the convection regime in the Gulf of Lions: winter 1987. *J. Phys. Oceanogr.* 21, 575–598.
- López-Jurado, J.L., González-Pola, C., Vélez-Belchi, 2005. Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005. *Geophys. Res. Lett.* 32 (24), L24606. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL024430>.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217.
- Manca, B., Burca, M., Giorgetti, A., Coatanoan, C., Garcia, M.J., Iona, A., 2004. Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography. *J. Mar. Syst.* 48 (1–4), 83–116.
- Mann, H.B., 1945. Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13 (3), 245–259.
- Mann, K.H., Lazier, J.R.N., 1996. Dynamics of Marine Ecosystems: Biological-Physical Interactions in the Oceans. Blackwell Publishing, New York p. 496.
- Markaki, Z., Löye-Pilot, M.D., Violaki, K., Benyahya, L., Mihalopoulos, N., 2010. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Mar. Chem.* 120, 187–194.
- Marty, J.C., Chiaverini, J., 2010. Hydrological changes in the Ligurian Sea (NW Mediterranean DYFAMED site) during 1995–2007 and biogeochemical consequences. *Biogeosciences* 7, 2117–2128.
- Marty, J.C., Chiaverini, J., Pizay, M.D., Avril, B., 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999). *Deep-Sea Res.* 49, 1965–1985.

- McGill, D.A., 1965. The relative supplies of phosphate, nitrate and silicate in the Mediterranean Sea. *Rapport des Procès Verbaux des Réunions de la CIESM XVIII*, 737–744.
- MEDOC Group, 1970. Observation of formation of deep water in the Mediterranean in 1969. *Nature* 227, 1037–1040.
- Migon, C., 1993. Riverine and atmospheric inputs of heavy metals to the Ligurian Sea. *Sci. Total Environ.* 138, 289–299.
- Migon, C., Sandroni, V., 1999. Phosphorus in rainwater: Partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1160–1165.
- Millot, C., 1999. Circulation in the Western Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.* 20, 423–442.
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. In: Salot, A. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry. Chemistry of the Mediterranean Sea*. Springer-Verlag, pp. 29–66.
- Millot, C., Candela, J., Fuda, J.L., Tber, Y., 2006. Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep-Sea Res. I* 53, 656–666.
- Moutin, T., Prieur, L., 2012. Influence of anticyclonic eddies on the biogeochemistry from the oligotrophic to the ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM cruise). *Biogeosciences* 9, 3827–3855.
- Murphy, J., Riley, J., 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Niewadowska, K., Claustre, H., Prieur, L., D'Ortenzio, F., 2008. Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnol. Oceanogr.* 53, 2210–2225.
- Obata, A., Ishizaka, J., Endoh, M., 1996. Global verification of critical depth theory for phytoplankton bloom with climatological in situ temperature and satellite ocean color data. *J. Geophys. Res.* 101 (C9), 20657–20667.
- Pantoja, S., Repeta, D.J., Sachs, J.P., Sigman, D.M., 2002. Stable isotope constraints on the nitrogen cycle of the Mediterranean Sea water column. *Deep-Sea Res. I* 49, 1609–1621.
- Pettitt, A.N., 1979. A non-parametric approach to the change-point problem. *J. R. Stat. Soc., Ser. C (Appl. Stat.)* 28 (2), 126–135.
- Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.F., Goyet, C., Moutin, T., Prieur, L., 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences* 8 (4), 883–899. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-8-883-2011>.
- Redfield, A.C., 1934. On the proportions of organic derivations in seawater and their relation to the composition of plankton. In: Daniel, R.J. (Ed.), *James Johnstone Memorial Volume*. University Press of Liverpool, Liverpool, pp. 177–192.
- Ribera d'Alcalà, M., Civitarese, G., Conversano, F., Lavezza, R., 2003. Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 108 (C9), 8106. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JC001650>.
- Sachs, J.P., Repeta, D.J., 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science* 286, 2485–2488.
- Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., Gouze, E., 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Res. I* 54, 1859–1870.
- Schröder, K., Gasparini, G.P., Tangherlini, M., Astraldi, M., 2006. Deep and intermediate water in the Western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophys. Res. Lett.* 33, L21607. <http://dx.doi.org/10.1029/2006gl027121>.
- Schröder, K., Ribotti, A., Borghini, M., Sorgente, R., Perilli, A., Gasparini, G.P., 2008. An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006. *Geophys. Res. Lett.* 35, L18605. <http://dx.doi.org/10.1029/2008gl035145>.
- Schröder, K., Gasparini, G.P., Borghini, M., Cerrati, G., Delfanti, R., 2010a. Biogeochemical tracers and fluxes in the Western Mediterranean Sea, spring 2005. *J. Mar. Syst.* 80, 8–24.
- Schröder, K., Josey, S.A., Herrmann, M., Grignon, L., Gasparini, G.P., Bryden, H.L., 2010b. Abrupt warming and salting of the Western Mediterranean Deep Water after 2005: atmospheric forcing and lateral advection. *J. Geophys. Res.* 115 (C0), 8029.
- Schröder, K., Millot, C., Bengara, L., Ben Ismail, L., Bensi, M., Borghini, M., Budillon, G., Cardin, V., Coppola, L., Curtil, C., Drago, A., El Moumni, B., Font, J., Fuda, J.L., García-Lafuente, L., Gasparini, G.P., Kontoyiannis, H., Lefevre, D., Puig, P., Raimbault, P., Rougier, G., Salat, J., Sammar, C., Sánchez Garrido, J.C., Sanchez-Roman, A., Sparnocchia, S., Tamburini, C., Taupier-Letage, I., Theocharis, A., Vargas-Yañez, M., Vetrano, A., 2013. Long-term monitoring programme of the hydrological variability in the Mediterranean Sea: a first overview of the HYDROCHANGES network. *Ocean Sci.* 9, 301–324.
- Siokou-Frangou, I., Christaki, U., Mazzocchi, M.G., Montresor, M., Ribera d'Alcalà, M., Vaqué, D., Zingone, A., 2010. Plankton in the open Mediterranean Sea: a review. *Biogeosciences* 7 (5), 1543–1586.
- Skliris, N., Soplano, S., Lascaratos, A., 2007. Hydrological changes in the Mediterranean Sea in relation to changes in the freshwater budget: a numerical modelling study. *J. Mar. Syst.* 65, 400–416.
- Smith, R.O., Bryden, H.L., Stansfield, K., 2008. Observations of new western Mediterranean deep water formation using ARGO floats 2004–2006. *Ocean Sci.* 4, 133–149.
- Stott, P.A., Stone, D.A., Allen, M.R., 2004. Human contribution to the European heatwave of 2003. *Nature* 432, 610–614.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish Res. Board Can.* 167, 310.
- Takahashi, T., Broecker, W.S., Langer, S., 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res.* 90, 6907–6924.
- Thingstad, T.F., Zweifel, U.L., Rassoulzadegan, F., 1998. P limitation of heterotrophic bacteria and phytoplankton in the northwest Mediterranean. *Limnol. Oceanogr.* 43 (1), 88–94.
- Tréguer, P., Kamatani, A., Gueuley, S., Quéguiner, B., 1989. Kinetics of dissolution of Antarctic diatom frustules and the biogeochemical cycle of silicon in the Southern Ocean. *Polar Biol.* 9, 397–403.
- Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea – a sensitive ecosystem. *Prog. Oceanogr.* 44, 387–400.
- Van Haren, H., Millot, C., 2004. Rectilinear and circular inertial motions in the Western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I* 51 (11), 1441–1455.
- Vincent, L.A., Zhang, X., Wang, X.L., 2011. Comments on 'observed trends in indices of daily temperature extremes in South America 1960–2000' reply. *J. Clim.* 24, 2884–2887.
- Wang, H., Sterner, R.W., Elser, J.J., 2013. On the 'strict homeostasis' assumption in ecological stoichiometry. *Ecol. Model.* 243, 81–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2012.06.003>.
- Wilson, C., Coles, V.J., 2005. Global climatological relationships between satellite biological and physical observations and upper ocean properties. *J. Geophys. Res.* 110, C10001.
- Yogev, T., Rahav, E., Bar-Zeev, E., Man-Aharonovich, D., Stambler, N., Kress, N., Bèjà, O., Mulholland, M.R., Herut, B., Berman-Frank, I., 2011. Is dinitrogen fixation significant in the Levantine Basin, East Mediterranean sea? *Environ. Microbiol.* 13 (4), 854–871. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1462-2920.2010.02402>.



## 5. DYFAMED : une serie temporelle unique mais avec ses limites

Pour la première fois en Méditerranée, une série temporelle de  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  et  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  de 20 ans (avec contrôle qualité) a été analysée. Ces données ont permis l'étude de la variabilité saisonnière des concentrations en nutriments et les évolutions possibles des stocks à l'échelle décennale.

DYFAMED est source d'information absolument unique, et la perpétuation d'un tel projet est certainement une priorité pour l'océanographie future. Néanmoins, un certain nombre de limites, intrinsèques à la stratégie d'échantillonnage, peuvent être relevées. Ainsi, la question de la variabilité spatiale et temporelle à petite échelle n'a pu être abordée, et nos résultats ont même montré que certains processus saisonniers, comme l'approfondissement hivernal de la ML, sont difficiles, voire impossibles à caractériser. D'autre part, l'impact des événements extrêmes est sous-estimé car les campagnes de mesures ne sont réalisées que lorsque les conditions météorologiques sont bonnes. Notons enfin que la résolution verticale (12 prélèvements) est aussi insuffisante pour pouvoir caractériser précisément la distribution verticale des nutriments, et plus particulièrement pour pouvoir positionner les différentes interfaces (nitracline, phosphacline, silicacline).

Augmenter la fréquence d'échantillonnage des mesures réalisées à partir des campagnes océanographiques apparaît cependant difficile pour des raisons évidentes de coût et de logistique. L'une des seules alternatives réalistes semble être le développement des mesures autonomes (mouillage, flotteurs, planeurs), tel que nous le montrerons dans le chapitre V. En attendant, dans le chapitre suivant, nous présentons les données d'apports atmosphériques de la série temporelle du Cap Ferrat, qui permettront de compléter les résultats de ce chapitre, et d'établir la contribution de l'atmosphère dans l'approvisionnement des couches de surface en nutriments.





# CHAPITRE III

## CONTRIBUTION DU DEPOT ATMOSPHERIQUE DANS L'APPORT DE NUTRIMENTS EN MEDITERRANEE NORD- OCCIDENTALE

### Résumé

En Méditerranée, les apports atmosphériques sont reconnus comme une source significative de nutriments pour les eaux de surface, mais leur contribution est encore mal évaluée. Dans ce chapitre nous présentons les données de flux atmosphériques de DIN et DIP mesurés à la station du Cap Ferrat en 2010, 2011, et 2013. La comparaison de ces flux avec d'autres mécanismes, et plus particulièrement le mélange hivernal, qui a été estimée directement dans ce travail à partir de valeurs de MLD modélisées et des résultats du chapitre précédent, permet de dresser un premier bilan pour le sous-bassin ligure. Le dépôt annuel moyen a été estimé de l'ordre de  $54 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le DIN et de l'ordre de  $0.75 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le DIP. A l'échelle annuelle, ces flux apparaissent comme étant la seconde source de nutriment pour les eaux de surface, les apports par mélange étant sans équivoque la source principale. En période stratifiée (d'avril à octobre), les apports atmosphériques contribuent pour plus de 60% de l'apport annuel en DIN et 70% de l'apport en DIP, faisant de l'atmosphère la source principale en nutriments. Nos résultats confirment également des valeurs élevées du rapport DIN:DIP dans les dépôts atmosphériques.

## 1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude

Comme présenté en introduction (chapitre I), en Méditerranée, les dépôts atmosphériques participent de façon significative aux cycles biogéochimiques et à l'approvisionnement des couches de surface en nutriments. Ceci est particulièrement vrai à DYFAMED, et plus généralement pour les eaux du large, où ils sont considérés comme l'unique source externe de nutriments (Guerzoni *et al.*, 1999). Le suivi des dépôts atmosphériques est donc une condition indispensable à la compréhension des processus biogéochimiques. Pour cette raison, le site DYFAMED a plusieurs fois été utilisé pour l'étude des interactions entre l'atmosphère et l'océan (e.g. programme DYFAMED et MEDFLUX, voir issues spéciales dans *Deep Sea Research II*, 49, 11 (2002) et 56,18 (2009a), respectivement). Dans ce chapitre, on se propose d'étudier les apports atmosphériques à la station de mesure du Cap Ferrat (43°41'N, 7°19'E), située à proximité de Nice, sur la côte Sud-Est de la France. Le site est principalement sous l'influence de masses d'air européennes (à dominante anthropique), mais il est assez bien isolé de sources continentales locales, ce qui en fait un site côtier *a priori* représentatif de l'ensemble du sous-bassin ligurien. Au même titre que DYFAMED, la station du Cap Ferrat fait partie du réseau d'observation MOOSE.

Les données utilisées ont été acquises en 2010, 2011 et 2013, avec une fréquence d'échantillonnage de 15 jours, et les analyses ont été réalisées au MIO (Institut Méditerranéen d'Océanologie). On se concentrera exclusivement sur les apports inorganiques dissous en azote (*i.e.*  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ ) et en phosphore ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Les apports en silicium ( $\text{Si(OH)}_4$ ) ne sont pas directement considérés car il a été montré au chapitre II qu'ils jouaient un rôle secondaire dans le contrôle de la PP. Par ailleurs, ils n'ont pas été mesurés de façon systématique, ce qui limite considérablement l'exploitation de ces données.

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est, en premier lieu, de caractériser et quantifier les flux atmosphériques de nutriments dans le sous-bassin ligurien. Les données ont ensuite été mises en regard avec les résultats du chapitre II, pour déterminer l'impact de ces apports sur les bilans annuels de nutriments, et sur les rapports stœchiométriques. Pour que cette comparaison soit possible, nous avons admis que les dépôts atmosphériques mesurés à la station côtière du Cap Ferrat étaient très proches de ceux qui affectent les eaux du large (Sandroni and Migon, 1997; Sandroni *et al.*, 2007). En effet, entre le large et la côte, le nombre de jour de pluie est identique (Béthoux and Gentili, 1994), et même si les précipitations au large sont ~50% inférieures aux précipitations au niveau de la côte (Béthoux, 1979), cela n'affecte théoriquement pas beaucoup la quantité de nutriments déposée, les concentrations en

éléments dans les eaux de pluie diminuant de façon exponentielle au cours du temps (Nguyen *et al.*, 1979). On fera également l'hypothèse que les apports directs par les fleuves et les rivières sont négligeables à DYFAMED (Migon, 1993; Niewiadomska *et al.*, 2008). Les paragraphes qui suivent résument les principaux résultats obtenus. Ce travail a fait l'objet d'un article sous presse dans *Deep-Sea Research Part I* (Article 2), dans lequel les résultats sont discutés en détail.

## 2. Caractérisation et quantification des flux atmosphériques à la station du Cap Ferrat

Pour ce qui est de la composition du DIN dans les dépôts atmosphériques,  $\text{NO}_3^-$  est largement majoritaire par rapport aux autres formes d'azote (environ 77 et 66% du DIN, respectivement dans les dépôts secs et humides), même si cela est très variable d'un événement à l'autre. Le DIN est préférentiellement déposé sous forme humide (65% de l'apport total en DIN), alors que le DIP se retrouve essentiellement dans le dépôt sec ( $\sim 85\%$ ). Ainsi, on remarque une bonne corrélation entre la pluviométrie et le dépôt humide de DIN. La conséquence de ce résultat est qu'on observe un signal saisonnier assez clair dans la série temporelle du dépôt humide de DIN, avec des valeurs maximales en hiver et au printemps, et minimales en été (saison sèche).

De façon générale, les séries temporelles des dépôts secs et humides du Cap Ferrat montrent une très forte variabilité temporelle, aussi bien pour le DIN que pour le DIP. Cette variabilité apparaît comme étant liée, pour une grande part, au poids des événements extrêmes dans l'apport atmosphérique de nutriments. Au Cap Ferrat, environ 15% des événements de pluie représentent environ 50% du dépôt total humide de DIN et DIP. De même, dans le dépôt sec, 27 et 44% de l'apport total en DIN et DIP respectivement, peuvent être attribués aux événements extrêmes.

*Sur la période considérée (2010, 2011 et 2013), en prenant en compte la somme du dépôt sec et du dépôt humide, les flux annuels moyens au Cap Ferrat ont été estimés à  $54 \pm 16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le DIN et  $0.75 \pm 0.22 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le DIP.*

### 3. Contribution relative de l'atmosphère dans l'apport de nutriments dans les eaux de surface

#### 3.1. ESTIMATION DE L'APPORT PAR MELANGE HIVERNAL

Afin d'évaluer l'importance relative du dépôt atmosphérique dans le sous-bassin ligure, il faut comparer ce flux avec les autres sources externes permettant d'approvisionner la couche de surface en nutriments. Ces processus sont précisément la fixation de  $N_2$  atmosphérique (uniquement pour N évidemment), la diffusion turbulente, et le mélange hivernal. Ce dernier est reconnue comme étant de loin le facteur principal contrôlant la disponibilité saisonnière des nutriments dans le sous-bassin ligure (Marty *et al.*, 2002). Néanmoins, malgré son rôle clef, très peu d'études quantitatives ont porté sur la contribution de ce processus dans l'apport de nutriments en surface. La raison principale est que les méthodes classiques d'échantillonnage ne permettent pas de décrire précisément les épisodes d'approfondissement de la MLD, qui sont des évènements de courte durée. Comme cela a été montré au chapitre II, même un échantillonnage mensuel n'a pas permis d'établir de relation quantitative entre la profondeur atteinte par le mélange et la quantité de nutriments apportée en surface.

Dans ce chapitre, nous avons donc utilisé une MLD modélisée (fréquence journalière) pour quantifier l'apport de nutriments dans la zone euphotique. Le flux annuel de nutriments n'a pas directement été modélisé (voir équation 1 de l'article 2). Il a été obtenu en considérant l'impact des évènements successifs de mélange sur les profils climatologiques de nitrate et de phosphate à DYFAMED (données obtenues au chapitre II). On a donc supposé qu'entre deux évènements de mélange (*i.e.* quand la MLD redevient inférieure à la couche euphotique), les nutriments apportés en surface étaient consommés. Cela sous-entend que les apports réguliers de nutriments par mélange soutiennent la PP hivernal ( $\sim 25\%$  de la biomasse annuelle à DYFAMED, (Marty and Chiavérini, 2002)) et printanière ( $\sim 28\%$ ). Les valeurs obtenues sont très différentes d'une année sur l'autre (d'un facteur 16 entre les hivers 2010-2011 et 2013-2014) et dépendent en grande partie de la variabilité interannuelle de la MLD (durée et intensité de la période convective).

*En moyenne, sur la période considérée, les flux convectifs annuels moyens ont été estimés à  $1.7 \cdot 10^3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  et  $69 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour  $NO_3^-$  et  $PO_4^{3-}$ , respectivement.*

### 3.2. BILANS ELEMENTAIRES

La diffusion au niveau de la thermocline et la diazotrophie n'ont pas directement été estimées dans ce travail, et les résultats d'études précédemment réalisées dans la zone ont été utilisés (*i.e.* (Sandroni *et al.*, 2007) pour la diazotrophie et (Moutin and Raimbault, 2002) pour la diffusion). A l'échelle annuelle, on peut constater que ces deux processus contribuent faiblement à l'apport en nutriments dans la couche euphotique. Le mélange hivernal apparaît clairement comme la source principale en éléments nutritifs, et cela même en 2013, où la MLD hivernale n'a pourtant pas dépassé 200 m. Ces apports représentent entre 65 et 97% de l'apport total de DIN et 87.5 à 99.2% de l'apport de DIP. La contribution de l'atmosphère est généralement faible, surtout pour le DIP, mais non négligeable, cependant. En 2013, année où les apports convectifs sont les plus faibles et les apports atmosphériques les plus importants, ils représentent jusqu'à ~ 24% et 9% de l'apport total en DIN et DIP, respectivement. Pendant la période stratifiée, l'atmosphère apparaît même comme étant la source principale en nutriment et pourrait représenter jusqu'à 60% de l'apport en DIN et 70% de l'apport en DIP entre avril et octobre. Ainsi, à l'échelle annuelle, même si le mélange hivernal est le moyen le plus efficace pour approvisionner les eaux de surface en nutriments, la source atmosphérique arrive en deuxième position, fournissant plus de nutriments que la diazotrophie et la diffusion.

## 4. Impact potentiel sur le rapport N:P marin et la production primaire

En ce qui concerne le rapport d'abondance DIN:DIP, les données montrent que les apports en N sont très largement supérieurs aux apports en P dans les dépôts atmosphériques. La valeur moyenne du rapport DIN:DIP (calculé comme le rapport du flux annuel de DIN et du flux annuel de DIP) vaut 335 dans le dépôt sec et 34.0 dans le dépôt humide. Ce rapport est cependant très variable et s'étend de 16 à 9000 dans les eaux de pluies et de 3 à 2000 dans le dépôt sec. En moyenne, sur la période considérée, en tenant compte du dépôt sec et du dépôt humide, l'apport annuel atmosphérique en DIN est environ 75 fois supérieur à l'apport de DIP. Nos données confirment donc un résultat bien connu, à savoir la prépondérance de N par rapport à P dans les apports atmosphériques (du point de vue des rapports de Redfield).

Compte tenu de l'importance des sources externes en Méditerranée, les dépôts atmosphériques pourraient donc contribuer aux fortes valeurs du rapport N:P des eaux méditerranéennes (e.g. (Krom *et al.*, 2010; Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003)), et favoriser le rôle du P comme élément contrôlant la PP. En considérant l'ensemble des sources à l'échelle annuelle, et sur la base du rapport de Redfield (C:P = 106:1), avec le phosphore comme élément limitant, la PN annuelle a été estimée à 179.6 gC m<sup>-2</sup> en 2011, 77 gC m<sup>-2</sup> en 2012 et 11 gC m<sup>-2</sup> en 2013.



## Article II

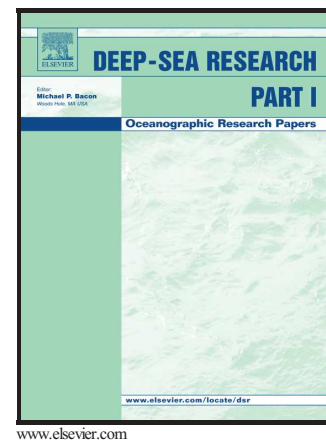
Deep Sea Research Part I | 2015

Atmospheric input of inorganic nitrogen and  
phosphorus to the Ligurian sea: data from  
the Cap Ferrat coastal time-series station

# Author's Accepted Manuscript

Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian SEA: Data from the cap Ferrat coastal time-series station

Orens Pasqueron de Fommervault, Christophe Migon, Aurélie Dufour, Fabrizio D'ortenzio, Fayçal Kessouri, Patrick Raimbault, Nicole Garcia, Véronique Lagadec



PII: S0967-0637(15)30019-4  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.08.010>  
Reference: DSRI2525

To appear in: *Deep-Sea Research Part I*

Received date: 28 May 2015  
Revised date: 28 July 2015  
Accepted date: 8 August 2015

Cite this article as: Orens Pasqueron de Fommervault, Christophe Migon, Aurélie Dufour, Fabrizio D'ortenzio, Fayçal Kessouri, Patrick Raimbault, Nicole Garcia and Véronique Lagadec, Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian SEA: Data from the cap Ferrat coastal time-series station, *Deep-Sea Research Part I*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.08.010>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting galley proof before it is published in its final citable form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

ACCEPTED MANUSCRIPT  
Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian Sea: Data from the Cap Ferrat coastal time-series station

Orens PASQUERON de FOMMERVAULT<sup>(1, 2, 3, \*)</sup>, Christophe MIGON<sup>(1, 2)</sup>, Aurélie DUFOUR<sup>(1, 2)</sup>, Fabrizio D'ORTENZIO<sup>(1, 2)</sup>, Fayçal KESSOURI<sup>(4)</sup>, Patrick RAIMBAULT<sup>(5)</sup>, Nicole GARCIA<sup>(5)</sup>, and Véronique LAGADEC<sup>(5)</sup>

1) Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche-sur-Mer, France

2) CNRS, UMR 7093, LOV, Observatoire Océanologique, F06230, Villefranche-sur-Mer, France

3) ACRI-ST, Sophia-Antipolis, France

4) Université Paul Sabatier, CNRS, Laboratoire d'Aérodynamique, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

5) Aix-Marseille Université, CNRS/INSU, Université de Toulon, IRD, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), UM 110, 13288, Marseille, France

\* Corresponding author:

Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7093,  
LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche-sur-Mer, France.

Tel: +33 493763986

fax: +33 493763739

E-mail address: orens.de-fommervault@obs-vlfr.fr

## Abstract

Atmospheric fluxes of bio-available inorganic nitrogen (DIN, i.e. nitrate + ammonium) and phosphorus (DIP, i.e. phosphate) were measured in 2010, 2011 and 2013 at the sampling station of Cap Ferrat (Ligurian Sea). Wet and dry fluxes of DIN, averaged over three years, were 35 and 19 mmol m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, respectively. Most of the nitrate was deposited under dry form, whilst ammonia was twice more found in wet deposition. Wet and dry fluxes of DIP, averaged over three years, were 0.11 and 0.64 mmol m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, respectively. Atmospheric fluxes of DIN and DIP were compared with other photic zone nutrient input sources, physical and biological, i.e. winter convection, N<sub>2</sub> fixation, and upward diffusion. Even if convection is by far the most important nutrient input for surface waters, atmospheric sources may be the second one, supplying more nutrients than diazotrophy and diffusion, particularly in conditions of water column stratification.

The Mediterranean Sea is a low nutrient, low chlorophyll, oligotrophic province (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà 2009; Pulido-Villena et al. 2010). The exchanges at the straits of Gibraltar and Bosphorus globally result in a significant net export of nutrients, approximately 10% for nitrogen (N) and phosphorus (P), and 50% for silicon, approximately (Durrieu de Madron et al. 2011, and references therein). The net losses are hypothesized to be compensated by external sources at the climatological scale (Béthoux et al. 1998; Ribera d'Alcalà et al. 2003). An important role for atmospheric deposition might be a common characteristic of marine regions such as the Mediterranean Sea where the external physical forcing is strong, i.e., semi-enclosed or inland seas (Turley, 1999; Heimbürger et al., 2011). In particular, for the Mediterranean, owing to its reduced dimensions ( $2.51 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ), and to numerous and intense land-based emission sources of nutrients, open waters receive significant loads of nutrients. Indeed, atmospheric deposition is believed a significant source of nutrients to the marine surface layer (Guerzoni et al. 1999; Béthoux et al. 2002; Christodoulaki et al. 2013), and likely to fertilise oligotrophic Mediterranean waters, particularly in summer conditions of a stratified water column (Markaki et al. 2003; Bartoli et al. 2005; Lionello et al. 2006).

Atmospheric material has a characteristic N to P ratio. A preponderance of N relative to P in the atmospheric material is universally observed, with a factor sometimes  $>1000$  in the north Atlantic (Baker et al. 2003; Bartoli et al. 2005; Krishnamurthy et al. 2010; Markaki et al. 2010). Because a high N:P ratio is common, atmospheric nutrient inputs are generally deficient in P relative to phytoplankton requirements. In the Mediterranean, nutrient molar ratios are peculiar. Nitrate:phosphorus values vary from 21 to 24, with mean value of 22 in the western basin (see review in Ribera d'Alcalà et al. 2003), and may locally reach values of about 100 at the bottom of the photic zone associated with the chlorophyll maximum (Diaz et al. 2001; Moutin and Raimbault 2002). Such values contrast with the typical Redfield ratio of 16 (Redfield 1934). One of the most frequently invoked reasons to explain this peculiarity is the strong influence of atmospheric deposition (Béthoux et al. 2002; Bartoli et al. 2005; Krom et al. 2010; Markaki et al. 2010).

In 2010, the MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System for the Environment) network was set up to assess the spatial and temporal distribution of atmospheric inputs of nutrients over the French front of the northwestern Mediterranean basin, in relation to their fate and involvement in marine biogeochemical cycles. The present study was conducted within the MOOSE framework, and focuses on the Cap Ferrat Ligurian time-series station, with the double aim 1) to quantify the magnitude and temporal variability of partitioned atmospheric nutrient inputs, and 2) to evaluate the impact of such depositional fluxes on the overall nutrient budgets and stoichiometry of the northwestern Mediterranean.

## 2. Experimental

### 2.1. Sampling site

The sampling station of Cap Ferrat, on the southeastern coast of France ( $43^{\circ}41'N$ ,  $7^{\circ}19'30''E$ , altitude 130m; Fig. 1), is located on a peninsula surrounded by mountainous environment; it is sheltered from local sea-spray and direct continental sources with, however, a marked marine character. The Cap Ferrat sampling station has been previously defined (e.g., Chester et al. 1997) as a site overall affected by European anthropogenic background features upon which are superimposed episodic, pulsed Saharan dust events. The atmospheric material, generated by numerous and contrasted land-based emission sources, is generally transported by different air masses that exhibit both mineral and anthropogenic features. Previous work has shown that local contaminations were negligible at Cap Ferrat (e.g. Chester et al. 1997; Migon et al. 2008). This coastal site is representative of northern anthropogenic influences in the northwestern Mediterranean basin, and it presumably mirrors the atmospheric deposition over Ligurian marine areas, assuming that, at the scale of medium-range atmospheric transport, airborne material over the Ligurian region is fairly homogeneous (Sandroni and Migon 1997). As a general rule, the number of dry days in the Cap Ferrat region is much higher than that of wet days. During the present sampling period, 110, 72, and 99 rainy days occurred in 2010, 2011, and 2013, respectively (see <http://www.meteofrance.com>).

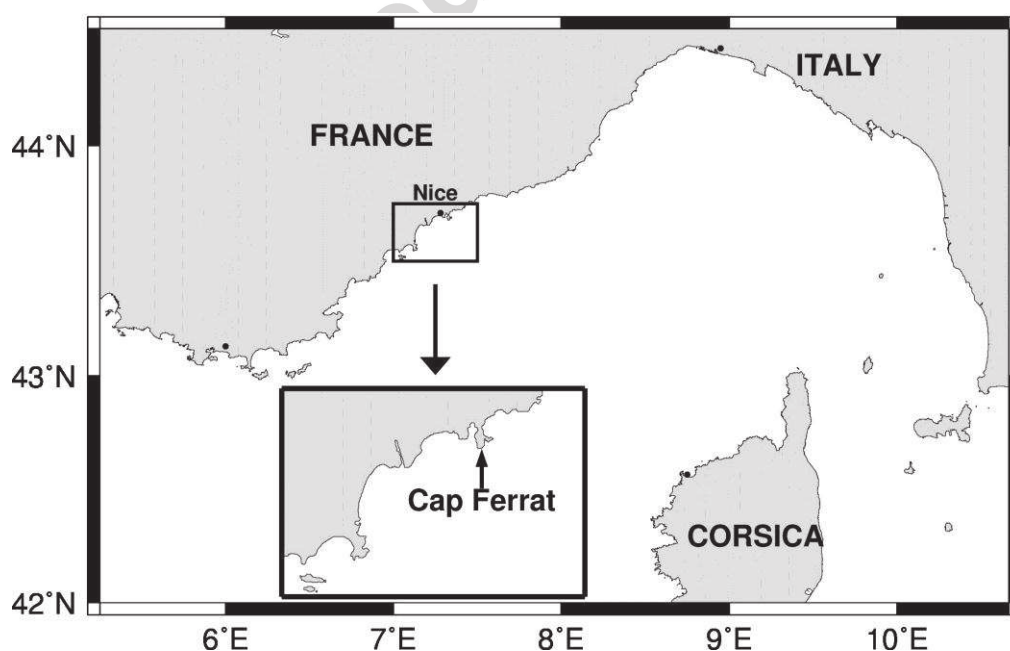


Fig. 1: Location of the time-series sampling site

## 2.2. Sampling, sample preservation and analysis

Atmospherically-deposited inorganic nutrients were sampled in 2010, 2011, and 2013. For technical reasons, year 2012 was not sampled. Samples were collected with a MTX ARS 1000 sampler (sampling surface area: 0.064 m<sup>2</sup>), which splits dry and wet deposition into two distinct polyethylene buckets, only when it rains, and not under the influence of fog or dew. Dry deposition was sampled every 15 days, whereas rainwater was systematically collected immediately after the end of the wet event, in order to limit the bacterial consumption of nutrients. Dry sample matter was retrieved by rinsing the sampling bottle with Milli-Q water. After filtration on GF/F filters (glass fiber, porosity 0.45 µm, diameter 47 mm), samples were stored in freezer (T = -20°C) until analysis. Nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ions were analysed by standard automated colourimetric system, using a Seal Analytical continuous flow AutoAnalyser III (AA3) according to the protocols of Raimbault et al. (1990) and Aminot and Kérouel (2004, 2007). Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ions were analysed by fluorescence according to Holmes et al. (1999) and Brad et al. (2007). Detection limits were 0.05, 0.02, 0.01 and 0.02 µmol L<sup>-1</sup> for nitrate, nitrite, ammonium and phosphate, respectively. Blanks (concentration values measured in Milli-Q water using the same analytical protocol, including filtration on GF/F filters) were 1.42 ± 0.47 µM (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1.37 ± 1.05 µM (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), and 0.01 ± 0.01 µM (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), to be compared with the range of concentrations of Cap Ferrat samples within the present data set (20-400 µM for the sum (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 0.5-80 µM for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and 0.5-10 µM for PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, approximately). The quality of measurements has been checked by analysing certified Nutrient Standard Solutions (NSS) from OSIL (United Kingdom).

Soluble and insoluble fractions (from dry deposition samples), and dissolved and particulate fractions (from wet deposition samples) were discriminated by filtration. The soluble fraction of dry deposition samples was then added to the dissolved fraction of wet deposition samples to form the total pool that is viewed as a proxy of the atmospherically-deposited marine bio-available pool of inorganic nutrients, hereinafter referred to as ‘dissolved inputs’ of N and P (DIN and DIP, respectively; DIN = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, DIP = PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). In both wet and dry depositions, nitrite concentrations were not systematically measured individually. When nitrite was not measured, it occurred with nitrate, and when it was measured, its concentrations were always very low: they represented on average 0.4% of total dry deposition of soluble N, and 1.8 % in the wet deposition. It is thus assumed that the sum [nitrate + ammonium] globally accounts for the total input of DIN, and, in the following, nitrite will not be mentioned. The insoluble fraction of atmospheric nutrients was not analysed. Part of the insoluble fraction of dry deposition (as well as part of the particulate fraction of wet deposition) may dissolve in seawater, notably owing to zooplankton grazing and

subsequent particle fractionation (Moore et al. 1984) and, thus, may release bio-available nitrate, ammonium and phosphate ions. However, without any additional data on this specific contribution, the solubility of the refractory remaining particulate fraction is arbitrarily presumed negligible and is not taken into account.

Despite their significant contribution to the pool of dissolved N and P (Kanakidou et al. 2012; Violaki et al. 2015), and, therefore, despite their potential assimilation by microorganisms (Karl and Yanagi 1997; Van Wambeke et al. 2002), the organic forms of N and P were not taken into account here.

### 2.3. Modelling of the mixed layer depth

The model used is a 3D free surface, generalised sigma vertical coordinate, described by Marsaleix et al. (2009, 2012). It has previously been used in the Mediterranean Sea to simulate convection in the open sea (Herrmann et al. 2008), as well as coastal dense water formation (Estournel 2005) and plankton ecosystem variability in the convection zone (Auger et al. 2014). We chose a horizontal resolution of 1 km to represent the scales related to the Rossby radius, of the order of 5-10 km. Forty vertical levels were used with closer spacing near the surface (15 levels in the first 100 metres in the centre of the convection zone characterised by depths of ~2500 m). The model was initialised and forced at its lateral boundaries with daily fields provided by the MERCATOR operational system based on the NEMO model. The configuration of this model was the PSY2V2R4 prototype at a resolution of  $1/16^\circ$  over the Atlantic and the Mediterranean. The atmospheric forcing was calculated using the bulk formulae of Large and Yeager (2004). Meteorological parameters came from the ECMWF operational forecasts at  $1/8^\circ$  horizontal resolution and 3 hours temporal resolution. These forecasts were derived from the daily analysis at 00.00 UTC. Values of the mixed layer depth (MLD) were obtained at the DYFAMED time-series station ( $31^\circ 25'N$ ,  $71^\circ 52'E$ , central Ligurian Sea) at a one-day frequency over the 2010-2014 period, using a  $0.01 \text{ kg m}^{-3}$  density criterion.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Atmospheric fluxes

Time-series of DIN and DIP depositions to the Cap Ferrat sampling site are depicted in Fig. 2a and Fig. 3a. DIN is composed of 66.1 and 77.4% nitrate + nitrite in wet and dry depositions, respectively, and of 33.9 and 22.6% ammonia in wet and dry depositions, respectively. Regarding wet deposition, the ratios are relatively close to findings from a previous study carried out at the same site (~ 40%; Migon et al. 1989). However, it should be noted that the nitrate-to-ammonium



ratio exhibits very strong variability at the individual scale: the contribution of  $\text{NO}_3$  to total DIN varies from 15.2 to 99.9% in wet deposition, and from 0 to 99.5% in dry deposition.

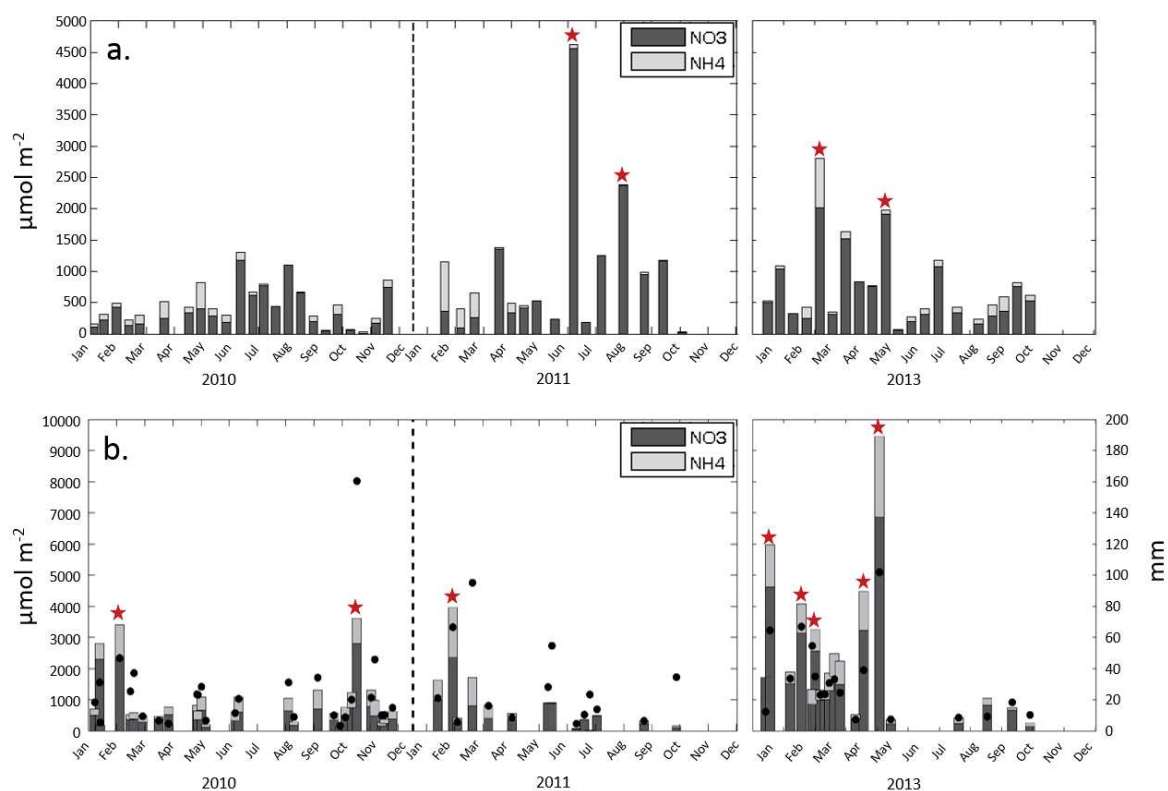


Fig. 2: DIN deposition in a. the dry phase and b. the wet phase. Black dots represent rainfall amount, and red stars point out extreme events (see text and Eq. 1)



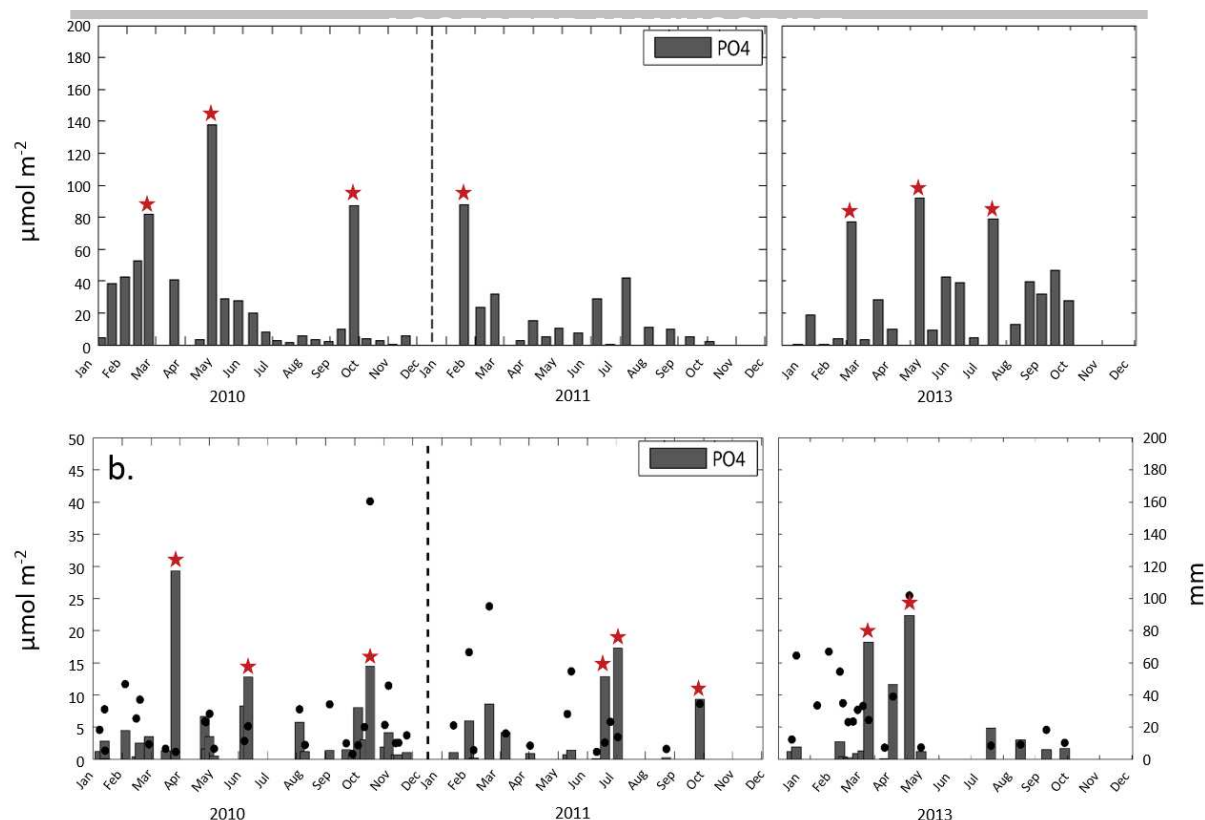


Fig. 3: DIP deposition in a. the dry phase and b. the wet phase. Black dots represent rainfall amount, and red stars point out extreme events (see text and Eq. 1)

Over a 15-day sampling interval, the dry deposition of DIN was generally lower than  $1500 \mu\text{mol m}^{-2}$  (Fig. 2a), except during some restricted periods (e.g., June and August 2011, and March and May 2013). Year 2010 was less variable from event to event, with maximum values in summer (the driest season). In 2011 occurred the strongest event of the whole time-series: DIN deposition exceeded  $4500 \mu\text{mol m}^{-2}$  over a 15-day sampling period during the second half of June. This event accounted for almost one third of the total DIN deposited by the dry mode in 2011. In 2013, the strongest dry deposition events were observed from March to May. No clear seasonal pattern can be observed in the DIN dry deposition (Fig. 4a), or, at least, the inter-annual variability masks the seasonal pattern. Similarly, a high variability is also observed in the dry deposition of DIP (Fig. 3a). Maximum events of DIP dry deposition were observed in May and October 2010, January 2011 and May 2013. With regard to DIN wet deposition, no seasonal pattern could be clearly defined (Fig. 4b). As a probable consequence of the variety of incoming air masses that affect the Cap Ferrat sampling site, only the deposition of elements and compounds of marked character (anthropogenic or natural) exhibits a clear seasonality: According to seasonal changes in land-based emission sources, and to prevailing airflow rates, anthropogenic events occur mostly at the end of summer/beginning of autumn, and in winter, with maxima generally in September/October and the

end of March (see discussion in Migon et al. 2008). Saharan dust episodes generally occur during spring and summer in the northwestern Mediterranean region (Moulin et al. 1997).

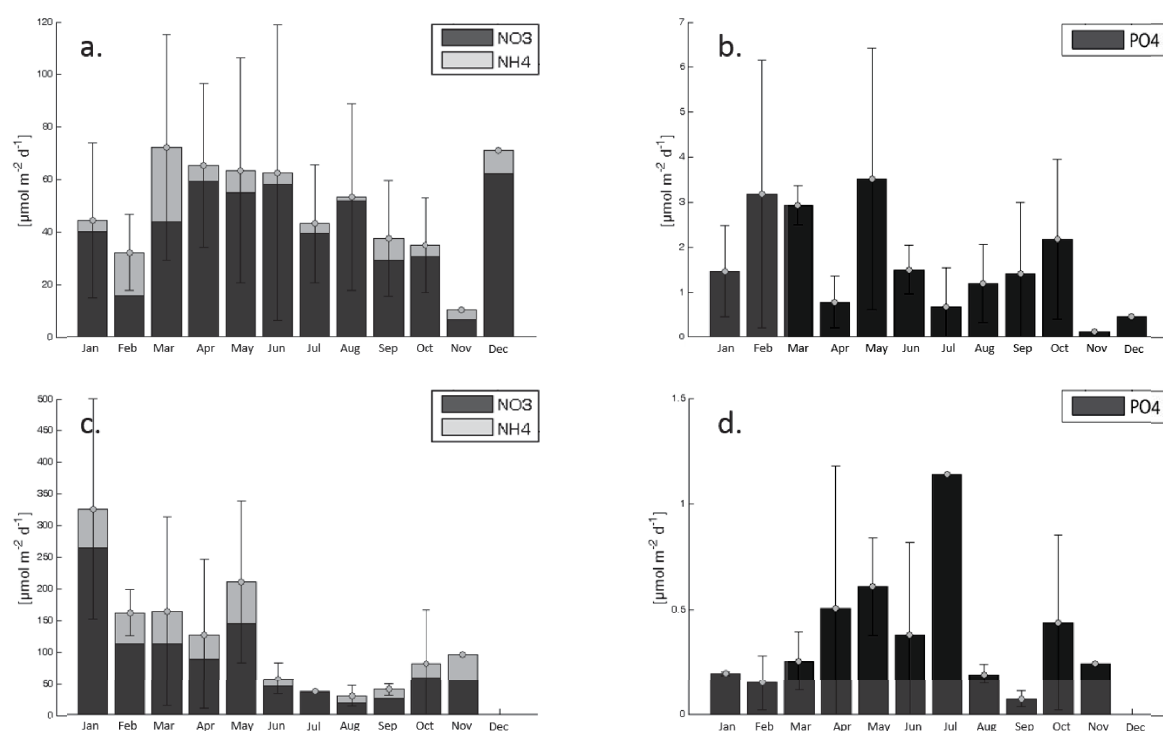


Fig. 4: Monthly bar plot of a. dry deposition of DIN; b. dry deposition of DIP; c. wet deposition of DIN; d. wet deposition of DIP. Error bars are 2 times the standard deviation length

Rainfall amount is a key parameter to constrain DIN and DIP in wet deposition. Strong DIN deposition events are clearly associated with large amounts of rain (e.g., October 2010, February 2011, January 2013 and May 2013; Fig. 2b). Thus, a significant relationship exists between DIN deposition in the wet phase and rainfall amount (Spearman's rank correlation coefficient = 0.76), although this relationship is not linear (Fig. 5). DIN in wet deposition exhibits a conspicuous seasonal pattern, despite strong inter-annual variability. Maximum values occur during the wet season, and minimum values in summer during dry season (from June to September) (Fig. 4). Loÿe-Pilot et al. (1990) have observed in Corsica that the annual flux of DIN slightly increases with annual rainfall amount. Such a pattern has been also observed in the eastern Mediterranean (Violaki et al. 2010). As well, Krom et al. (2004) have partly explained the observed difference (by a factor of slightly more than two) between inorganic N fluxes in eastern and northwestern basins by higher annual rainfall in the northwestern basin. The strong co-variability observed between DIN fluxes and rainfall amount may mirror the prevalence of fine particles, which is characteristic of overall anthropogenic origin. Indeed, atmospheric DIN is basically derived from anthropogenic combustion or agricultural sources throughout the world (Duce et al. 2008). Combustion is probably a more

significant contribution in densely urbanised Northern Ligurian region, where high DIN contribution has been already attributed to strong anthropogenic influence (Sandroni et al. 2007). Fig. 5 also suggests that DIP content in wet deposition increases with rainfall amount. However, the correlation is weaker than for the case of DIN (Spearman's rank correlation coefficient = 0.29), and the relationship appears more complex. The atmospheric deposition of P is chiefly driven by the dry mode. On average, the dry deposition of soluble phosphate accounts for 85% of the total input of DIP, ranging between 78.4 (2011) and 89.9% (2013). This presumably mirrors coarser particles, compared with DIN. Indeed, DIP particles have dual origin: both anthropogenic and Saharan dust events contribute to DIN deposition at global scale (Mahowald et al. 2008). At regional scale, previous observations at the same sampling station and at Capo Cavallo (northwestern coast of Corsica) have shown the importance of the two emission sources (Bergametti et al. 1992; Bartoli et al. 2005). Regarding the impact of regional sources of anthropogenic DIP on Cap Ferrat samples, Migon et al. (2001) previously pointed out the significance of urban incinerators. At yearly scale, the significant difference between DIN dry/wet and DIP dry/wet ratios confirms that the atmospheric deposition of N is mostly associated with the wet mode (mean DIN dry/wet ratio < 1), contrarily to DIP (mean DIP dry/wet ratio > 1).

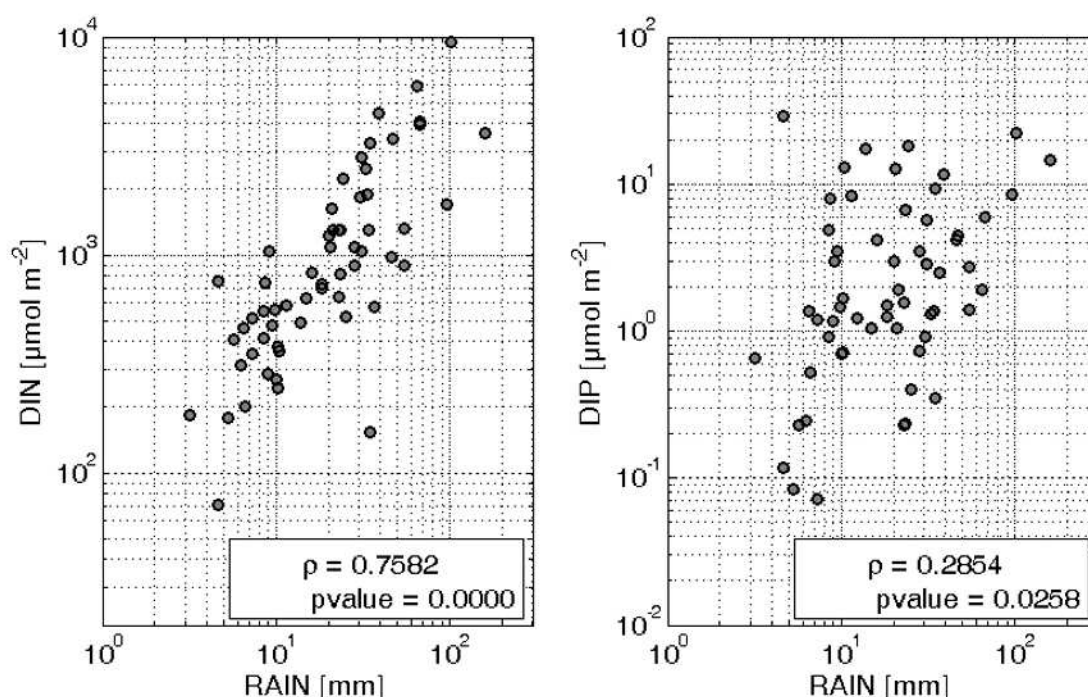


Fig. 5: Scatter plot of rainfall amount versus DIN and DIP wet deposition

The strong inter-annual variability previously shown (Fig. 2 and 3) suggests that DIN and DIP deposition is driven by a few events of large magnitude. These extreme events were characterised according to the criteria of Hampel et al. (2011), as the values that exceed:

$$\text{med}(x) + 5.2 \text{ MAD} \quad (1)$$

where  $\text{med}(x)$  is the median value of the considered time-series of  $x$  values (i.e. DIN and DIP in dry and wet deposition), and MAD is the median absolute deviation calculated as follows:  $\text{MAD} = \text{mdn}(|x - \text{mdn}(x)|)$ . In wet deposition, extreme events represent only 13.5 and 15.5% of the total number of events for DIN and DIP, respectively, but they account for 47 and 57% of the total deposition of DIN and DIP, respectively. The proportion of extreme events is less important in dry deposition (6 and 12% for DIN and DIP, respectively), with a contribution of 27 and 44% of the total input for DIN and DIP, respectively. This confirms the key role of episodic pulses affecting Mediterranean surface waters, in agreement with findings of Guieu et al. (2014). Interestingly, extreme DIP inputs rarely coincided with high DIN inputs for both dry and wet deposition.

### 3.2. Nutrient budgets

Mean annual atmospheric fluxes of nutrients to the Cap Ferrat sampling site were calculated, and results are reported in Table 1. Annual fluxes were computed as the sum of deposition events divided by the number of measurement days, multiplied by 365, in order to avoid biases due to missing data by computing the straightforward sum. The mean daily flux is considered during periods of missing data, instead of considering that no data correspond to nil flux. The annual atmospheric fluxes of DIN and DIP, averaged over the 3 years of measurement, are  $54 \pm 16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  and  $0.75 \pm 0.22 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , respectively. These fluxes are roughly within the range of previous measurement at Cap Ferrat, although the wet deposition of DIN was  $47.8 \text{ mmol DIN m}^{-2}$ , on average, during wetter years 1986 and 1987 (Migon et al. 1989), and the dry deposition of DIN was 40 in 2004 (Sandroni et al. 2007). The total deposition of DIP was higher at Capo Cavallo (slightly less than  $1.3 \text{ mmol DIP m}^{-2}$  between April 1985 and March 1988 (Bergametti et al. 1992), presumably because the Corsican site is more affected by desert dust deposition events.

	DIN			DIP			N:P		
	Atmospheric input		Winter mixing	Atmospheric input		Winter mixing	Atmospheric input		Winter mixing
	Wet	Dry		Wet	Dry		Wet	Dry	
2010	33	14	$3.2 \cdot 10^3$	0.15	0.76	140	218	18	23
2011	20	23	$1.5 \cdot 10^3$	0.10	0.40	60	204	56	26

2013	52	21	0.2 10 <sup>3</sup>	0.09	0.75	8	582	28	33
mean	35	19	1.7 10 <sup>3</sup>	0.11	0.64	69	335	34	24

Table 1: Mean annual atmospheric fluxes of DIN and DIP (expressed in mmol m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) and N/P molar ratios. Mean molar ratios are computed as ratios of annual deposition of DIN to annual deposition of DIP (and not as the mean of N/P ratios of every event). This allows a better estimation of the relative impacts of N and P atmospheric loads, and of winter mixing, on overall stocks, instead of simply giving information on mean N/P ratios.

In order to evaluate the importance of atmospheric deposition as a source of nutrients to the Ligurian Sea, we compared it with other physical and biological processes likely to bring nutrients to the photic layer. Such processes are chiefly convection, N<sub>2</sub> fixation, and diffusion. Convection is probably the most important way to replenish the photic layer in regions where external conditions (temperature, wind, stress, precipitation rate, etc.) permit the downwelling of surface waters (Marty et al. 2002), and the northwestern Mediterranean is an area of deep water formation, actually (D'Ortenzio et al. 2005). However, very few quantitative studies have dealt with the contribution of winter mixing on nutrient supply to the surface layer, and most of them are related to the eastern Mediterranean (Yılmaz and Tugrul 1998; Gačić et al. 2002; Santinelli et al. 2012). To our knowledge, only one addresses the issue in the Liguro-provençal basin (Severin et al. 2014). Indeed, events of MLD deepening are processes of short duration (few days). Thus, their assessment from standard ship measurements is very difficult, and often questionable with the available resolution of the data (even considering a monthly sampling; Pasqueron de Fommervault et al. 2015). Although it is not possible to determine accurately the contribution of winter mixing directly from in situ measurements, we estimated the annual flux of nutrients (nitrate and phosphate) by coupling in situ nutrient measurements and modelled MLD values at DYFAMED over the 2010-2014 period (Fig. 6).

Climatological profiles of nitrate and phosphate concentrations in autumn were considered and supposed representative of the vertical nutrient distribution before the mixing period (data from Pasqueron de Fommervault et al. 2015, reported in Table 2). Thus, we estimated the convective inputs of nutrients by considering the impact of each MLD deepening event (defined as the time interval during which the MLD is always deeper than the photic layer) on climatological profiles, assuming homogeneous concentrations within the mixed layer (Equation 1).

$$F_{\text{NUT}} = \int_{Z_{\text{eu}}}^{\text{MLD}} \text{NUT}(z) \cdot dz \cdot \frac{Z_{\text{eu}}}{\text{MLD}} \quad (1)$$

where  $F_{\text{NUT}}$  corresponds to the nutrient flux to the photic layer ( $Z_{\text{eu}}$ ) during a MLD deepening event.  $Z_{\text{eu}}$  varies from 32 to 46m at DYFAMED in winter (Organelli et al. 2014), and is fixed at

40m.  $N_{UT}$  is the considered nutrient concentration (nitrate or phosphate only, because of insufficient available ammonium data). The total quantity of nutrients brought to the photic layer then corresponds to the sum of  $F_{NUT}$  values, and supposedly sustains winter and spring primary production.

Reference depth	Nitrate [ $\mu M$ ]	Phosphate [ $\mu M$ ]
0	0.19	0.03
10	0.25	0.03
30	0.92	0.05
50	2.68	0.09
70	4.73	0.17
90	6.41	0.23
110	6.93	0.28
150	7.29	0.31
200	7.46	0.34
300	7.76	0.36
400	7.96	0.37
500	8.06	0.37
600	8.02	0.37
800	7.88	0.36



1000	7.78	0.37
1300	7.75	0.38
1800	7.68	0.37

Table 2: Autumn mean vertical nitrate and phosphate concentrations at the DYFAMED time-series station calculated over the period 1991-2001.

Time-series of  $F_{\text{NUT}}$  are shown in Fig. 6. The nitrate supply to the photic layer was estimated as 3.2, 1.5 and  $0.2 \cdot 10^3 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  during winters 2010/2011, 2012/2013 and 2013/2014. Similarly, the phosphate supply was around 140, 60 and  $8 \text{ mmol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  in winters 2010/2011, 2012/2013 and 2013/2014. The large interannual variability of nutrient refueling is mostly related to that of MLD. Indeed, the modelled MLD reached more than 2000m during winter 2010/2011, and was around 600m during winter 2012/2013, and never exceeded 100m during winter 2013-2014 (Fig. 6). In addition, the convective period lasted almost four months in winter 2010/2011 (from late December to mid-March), but only 2 months in winters 2011/2012 and 2013/2014. Over the three considered years, it represents a mean annual flux of  $1.7 \cdot 10^3 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  and  $69 \text{ mmol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Table 1).



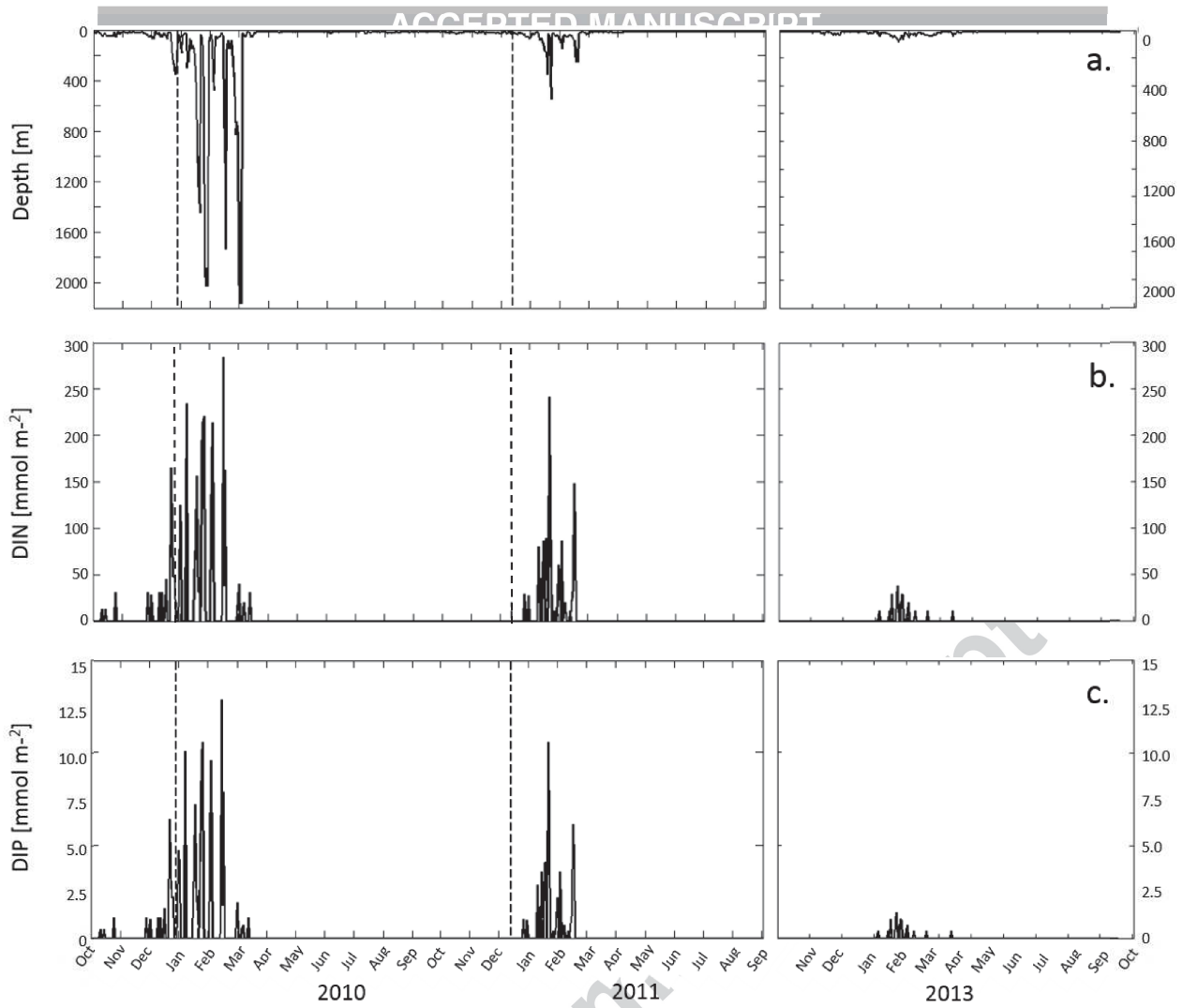


Figure 6: Time-series of (a) the modelled MLD at the DYFAMED station, (b) convective input of nitrate, (c) convective input of phosphate.

Diffusion from deep layers and  $N_2$  fixation were not directly estimated in this paper, and results from previous studies carried out in the area were used. During the MINOS cruise (from May 21 to June 29, 1996), Moutin and Raimbault (2002) estimated  $PO_4$  and  $NO_3$  fluxes at 20 stations, including one in the northwestern Mediterranean sea, using slope of nutriclines and a turbulent kinetic energy dissipation rate of  $7 \cdot 10^{-10} \text{ W kg}^{-1}$ . From Fick's law (Okubo 1971),  $PO_4$  and  $NO_3$  fluxes were estimated in the order of 0.9 and  $17 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectively (station 1; Moutin and Raimbault 2002). Assuming that this daily rate can be extrapolated throughout the year, mean annual fluxes of  $PO_4$  and  $NO_3$  are around 6.2 and  $0.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , respectively. Dinitrogen fixation (diazotrophy) is also a possible source of new N to surface waters. The occurrence of this process has been already postulated and evidenced in the Mediterranean Sea (Sachs and Repeta 1999; Pantoja et al. 2002), including the Ligurian area (Garcia et al. 2006; Sandroni et al. 2007). The significance of diazotrophy in the Mediterranean Sea is still controversial and largely unknown,

however. In the northwestern Mediterranean, diazotrophy was estimated varying from 10 to  $76 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$  in June-July (Dyhrman et al. 2011). In central Ligurian Sea, the yearly integrated  $\text{N}_2$  fixation was  $77 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$  over the year 2004 (i.e.  $28 \text{ mmol N m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ), with a minimum of  $22 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$  in October and a maximum of  $245 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$  in August (Sandroni et al. 2007). The significance of the above estimated fluxes should be moderated because of important, and difficult to estimate, errors. In particular, mean values of nutrient fluxes related to winter mixing mask a large disparity due to interannual variability in MLD dynamics. In addition, calculated MLD values apply to a fixed point (here, DYFAMED) and, therefore, do not take into account spatial variability. As well, there is great uncertainty in the computation of the diffusive flux, due to large variations in the estimations of  $K_z$  (Copin-Montégut 2000; Cuypers et al. 2012; Moutin and Raimbault 2002).

	DIN				DIP		
	Atmospheric inputs	Winter mixing	Diazotrophy	Diffusion	Atmospheric inputs	Winter mixing	Diffusion
2010	1.4	97.5	0.9	0.2	0.6	99.2	0.2
2011	2.7	95.1	1.8	0.4	0.8	98.7	0.5
2013	23.8	65.0	9.1	2.1	9.2	87.5	3.3

Table 3: Comparison of annual fluxes of DIN and DIP to the surface layer considering the different sources (mixing, diffusion, atmospheric inputs and  $\text{N}_2$  fixation), all expressed in percentage of the total nutrient input.

Integrated over the year, both diazotrophy (which is generally considered of low significance in the Mediterranean Sea; Sandroni et al. 2007; Ibello et al. 2010; Krom et al. 2010; Yogeve et al. 2011) and diffusion contribute little to the nutrient supply, compared to atmospheric input. Winter mixing is clearly the main source of new nutrients to the photic layer: it represents 65 to more than 97% of the annual DIN supply, and 87.5 to 99.2% for the annual DIP supply over the 3 years considered (Table 3). Interannual variability is considerable. Atmospheric inputs of DIN accounted for less than 3% in 2010 and 2011, but contributed almost 24% in 2013, owing to low convective input (Fig. 6 and Table 1) and high atmospheric fluxes. The contribution of the atmosphere to the total DIP input is lower, 0.6 and 0.8% in 2010 and 2011, respectively, and 9.2% in 2013. Nevertheless, atmospheric input is a continuous source of new nutrients (Fig. 4), whereas the input from mixing occurs almost always in winter, when MLD is deep enough to reach the deep nutrient reservoir. This occurs between November and March in the MLD time-series (Fig. 6), otherwise the MLD is shallow, and the depleted surface layer isolated from subjacent layers. In period of stratification (April-October), atmospheric input may be a significant source of new N ( $134 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$

considering wet and dry deposition) and new P ( $\sim 2 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Compared to diffusion flux (Moutin and Raimbault 2002), and diazotrophy from April to October (Sandroni et al. 2007), the atmospheric contribution to total DIN and DIP inputs accounts, on average, for slightly more than 60% and 70%, respectively.

### 3.3 Potential impact on N:P marine stock and biological productivity

Taking into account the diversity and intensity of emission sources along the Mediterranean shores (natural Saharan dust vs many anthropogenic sources), it is expected that the variability of nutrient atmospheric deposition is high, and, therefore, the atmospheric N:P ratio is highly variable as well. At Cap Ferrat, the total annual N deposition is, on average, 335 times higher than that of P in the wet fraction, and 34 times in the dry fraction (Table 1). It ranges from 16 to 9000 in rainwater, with a median value of 400, and from 3 to more than 2000 in the dry material, with a median value of 32. There is a common consensus to partly explain the high N:P values observed in Mediterranean waters, compared with values predicted by the Redfield model, by this atmospheric N and P imbalance (e.g., Herut et al. 1999; Ribera d'Alcalà et al. 2003). Riverine inputs may also be an important source for nutrient stocks in the Mediterranean Sea, too, and may potentially support high N:P ratio (Ludwig et al. 2009). However, the direct impact of riverine discharge is believed particularly low in the Ligurian Sea because, on the one hand, the Northern Current presumably isolates it from the Rhône river plume and from lateral inputs (Niewadowska et al. 2008) and, on the other hand, riverine inputs are particularly poor in this region (Migon 1993).

One can also note that the average convective nutrient input exhibits a N:P molar ratio 24.2 (Table 1), which is much more than the usual Redfield value (N:P = 16). On the one hand, it is not surprising since the convective nutrient ratio is expected to reflect the nutrient ratio at depth, which is clearly non-Redfield in this area. Thus, in the present data set, when the modelled MLD is deeper than  $\sim 200\text{m}$ , convective nutrient inputs exhibit N:P ratios around 21-22, close to the value at depth (Pasqueron de Fommervault et al. 2015), which increases when the MLD is shallow (i.e.  $< 200\text{m}$ ). This mirrors a shallower nitracline relative to phosphacline, and, therefore, DIN inputs relatively higher than DIP inputs for shallow MLD. In other words, the depth reached by the MLD influences the nutrient stoichiometry, as already observed by Severin et al. (2014) in the Gulf of Lion.

Atmospheric deposition and convection, together with diazotrophy, lead to high N:P ratio in the surface layer (see Table 1), and suggest that fluxes of nutrients entering sea surface are always N-enriched relative to P in the northwestern Mediterranean, in terms of biological needs according to the Redfield model. This is in agreement with most recent findings (i.e. control of phytoplankton productivity by P availability during the greatest part of the year) in the Ligurian Sea (Pasqueron de Fommervault et al. 2015). The Redfield model ( $\Delta\text{P}/\Delta\text{N}/\Delta\text{C} = 1/16/106$ ) may be used to

approximately compute the theoretical new production (NP) triggered by DIP loads. Summing yearly atmospheric inputs, vertical diffusion and winter mixing, the annual NP ranges from 179.6  $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  in 2011 and 11  $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  in 2013 with an intermediate value of 77  $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  in 2012. The  $Z_{\text{eu}}$  deepening in late spring also brings nutrients to the productive layer, and contributes to NP. Integrating DIP concentrations from winter  $Z_{\text{eu}}$  ( $\sim 40\text{m}$ ) to summer  $Z_{\text{eu}}$  ( $\sim 80\text{m}$ ; Organelli et al. 2014) gives a NP around 6-12  $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ .

The above evaluations are to be compared with annual NP measurements and estimations at DYFAMED: 42 (Marty and Chiaverini 2002) to 52 (Béthoux 1989) and 59  $\text{gC m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (Sandroni et al. 2007). This highlights the wide interannual variability of primary production in the Ligurian Sea region (Bosc et al. 2004), presumably caused by the interannual variability of MLD. This variability does not significantly change our results and conclusions, since the winter mixing remains by far the largest source of nutrients to the photic layer. Nonetheless, atmospheric deposition is a significant source of nutrients to northwestern Mediterranean waters, in particular in summer conditions of stratification and surface water depletion. Interestingly, sediment trap studies at DYFAMED site show that atmospheric fluxes are generally not associated with significant export fluxes (Migon et al. 2002; Heimbürger et al. 2013, 2014). This suggests that the fertilising impact of atmospheric deposition on phytoplankton production remains poorly understood (Guieu et al. 2014). More generally, Volpe et al. (2009) have stated that dust deposition has no significant impact on phytoplankton dynamics in the Mediterranean Sea. It is therefore difficult to go beyond terms of nutrient stocks and limitation.

#### 4. Conclusions

The present work aimed at improving knowledge on the composition and magnitude of DIN and DIP atmospheric deposition, and its impact on northwestern Mediterranean waters. Results confirm the major role of the atmospheric component in controlling standing stocks and, therefore, chemical limitation of primary productivity. Atmospheric input, while considerably lower than input from vertical mixing, is likely more important than diazotrophy (for the case of N) and upward diffusion at yearly scale. In addition, the atmospheric input is continuous throughout the year, and its impact may be crucial during conditions of water column stratification, when the surface layer is nutrient-depleted and isolated from deeper layers, without mixing process (Bartoli et al. 2005). However, the comparison of atmospheric deposition with other significant sources of nutrients remains poorly documented, mainly because of marine under-sampling. Indeed, marine sampling campaigns in central Ligurian Sea are monthly (DYFAMED site; see, e.g., Marty et al. 2002; Pasqueron de Fommervault et al. 2015). This periodicity renders somewhat questionable the comparison between

respective nutrient loads of atmospheric deposition and, e.g., winter convection, because the latter requires a high-frequency sampling to be well described. The estimation of nitrate concentrations from moorings and profiling floats has been already achieved in the past (e.g., Johnson et al. 2006, 2013). A nitrate sensor will be used at the DYFAMED mooring in the next months, while a network of floats equipped with nitrate sensors is already operational in the northwestern Mediterranean (NAOS project). In addition, the present study only considers inorganic forms of nutrients. Organic forms of nutrients are an alternative nutritive source for microorganisms, particularly in conditions of oligotrophy, because once surface waters are nutrient-depleted, most of remaining nutrient species are organic, a priori more difficult (when possible) to fix. It has long been known that when concentrations of soluble inorganic forms of nutrients are insufficient to meet the potential demands of microorganisms, organic forms can play a major role: either they are spontaneously hydrolysed in sea water, and they can be assimilated as easily as so-called reactive forms, or marine microorganisms (heterotrophic bacteria and picophytoplankton) are able to assimilate them via enzymatic cleavage (e.g., Johannes 1964; Van Wambeke et al. 2002). In oligotrophic systems, some organic forms of nutrients such as phosphonates can also be assimilated by species such as ubiquitous *Trichodesmium* in case of severe P-depletion and, thus, impact on the bio-availability of nutritive substances (Dyhrman et al. 2006). The quantification and characterisation of the bio-assimilable fraction of the pool of organic nutrients requires specific studies (the pool of non-reactive dissolved nutrients is composed of a wide variety of species hydrolysable at various degrees). High-frequency sampling and study of non-reactive forms of nutrients are certainly the two major research directions to pursue in resolving nutrient dynamics and availability in the Mediterranean Sea.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge a grant provided by the ACRI-ST company and the French National Association for Research and Technology (ANRT). This work was partly supported by the French MOOSE network (funded by ALLENI, INSU, Eurosites), and by the French 'Equipement d'avenir' NAOS project (ANR J11R107-F). The authors are also grateful to John Dolan for language corrections and to two anonymous reviewers for their helpful comments.

#### References

- [1] Aminot, A., Kérouel, R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses, Ed. Ifremer, 336 pp.

- [2] Aminot, A., Kérouel, R., 2007. Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu. MEDD and Quae Publishers, France, 188 pp., ISBN 10 275920023X.
- [3] Auger, P.A., Ulses, C., Estournel, C., Stemmann, L., Somot, S., Diaz, F., 2014. Interannual control of plankton communities by deep winter mixing and prey/predator interactions in the NW Mediterranean: Results from a 30-year 3D modeling study. *Progr. Oceanogr.* 124, 12-27.
- [4] Baker, A.R., Kelly, S.D., Biswas, K.F., Witt, M., Jickells, T.D., 2003. Atmospheric deposition of nutrients to the Atlantic Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 30, 24, 2296, doi:10.1029/2003GRL018518.
- [5] Bartoli, G., Migon, C., Losno, R., 2005. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics. *Deep-Sea Res. I* 52, 2005-2016, doi:10.1016/j.dsr.2005.06.006.
- [6] Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Buat-M  nard, P., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean. *J. Atmos. Chem.* 14, 501-513.
- [7] Béthoux J.P., 1989. Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 36, 769-781.
- [8] Béthoux, J.P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D., 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar. Chem.* 63, 155-169.
- [9] Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Res. II* 49, 2007-2016.
- [10] Bonnet, S., Grosso, O., Moutin, T., 2011. Planktonic dinitrogen fixation along a longitudinal gradient across the Mediterranean Sea during the stratified period (BOUM cruise). *Biogeosciences* 8, 2257-2267, doi:10.5194/bg-8-2257-2011.
- [11] Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine (2004), Seasonal and interannual variability in algal



biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochem. Cycles* 18, GB1005, doi:10.1029/2003gb002034.

[12] Brad, W., Taylor, Keep, C.F., Hall, Jr., R.O., Koch, B.J., Tronstad, L.M., Flecker, A.S., Ulseth, A.J., 2007. Improving the fluorometric ammonium method: matrix effects, background fluorescence, and standard additions *J.N. Am. Benthol. Soc.* 26, 2, 167–177.

[13] Chester, R., Nimmo, M., Corcoran, P.A., 1997. Rainwater-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 58, 293-312.

[14] Christodoulaki, S., Petihakis, G., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Tsiaras, K., Triantafyllou, G., 2013. Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics. *J. Mar. Syst.* 109:78-93, doi:10.1016/j.jmarsys.2012.07.007.

[15] Copin-Montégut, C., 2000. Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community: results of continuous measurements at the DYFAMED Station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). *Deep-Sea Res. I* 47, 447-477.

[16] Cuypers, Y., Bouruet-Aubertot, P., Marec, C., Fuda, J.L., 2012. Characterization of turbulence from a fine-scale parametrization and microstructure measurements in the Mediterranean Sea during the BOUM experiment. *Biogeosciences* 9, 3131-3149, doi:10.5194/bg-9-3131-2012.

[17] Diaz, F., Raimbault P., 2001. Early spring phosphorus limitation of primary productivity in a NW Mediterranean coastal zone (Gulf of Lions). *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 211, 51-62, doi:10.3354/meps211051.

[18] D'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R., Madec, G., 2005. Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles. *Geophys. Res. Lett.* 32, L12605, doi:10.1029/2005GL022463.

[19] D'Ortenzio, F., Ribera d'Alcalà, M.R., 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, *Biogeosciences* 6, 2, 139-148.

- [20] Duce, R., LaRoche J., Altieri K., Arrigo K., Baker A., Capone D., Cornell S., Dentener F., Galloway J., Ganeshram R., 2008. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean. *Science* 320(5878), 893-897.
- [21] Durrieu de Madron, X., et al., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progr. Oceanogr.* 91, 2, 97-166.
- [22] Dyhrman, S.T., Chappell, P.D., Haley, S.T., Moffett, J.W., Orchard, E.D., Waterbury, J.B., Webb, E.A., 2006. Phosphonate utilization by the globally important marine diazotroph *Trichodesmium*. *Nature* 439, 5, 68-71, doi:10.1038/nature04203.
- [23] Gačić, M., Civitarese, G., Miserocchi, S., Cardin, V., Crise, A., Mauri, E., 2002. The open-ocean convection in the Southern Adriatic: A controlling mechanism of the spring phytoplankton bloom. *Cont. Shelf Res.* 22, 14, 1897–1908, doi:10.1016/S0278–4343(02)00050-X.
- [24] Garcia, N., Raimbault, P., Gouze, E., Sandroni, V., 2006. Dinitrogen fixation and primary production in Western Mediterranean Sea. *C. R. Acad. Sci.* 329, 9, 742–750.
- [25] Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M.D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progr. Oceanogr.* 44, 1-3, 147-190.
- [26] Guieu, C., Aumont, O., Paytan, A., Bopp, L., Law, C.S., Mahowald, N., Achterberg, E.P., Maraňon, E., Salihoglu, B., Crise, A., Wagener, T., Herut, B., Desboeufs, K., Kanakidou, M., Olgun, N., Peters, F., Pulido-Villena, E., Tovar-Sanchez, A., Volker, C., 2014. The significance of the episodic nature of atmospheric deposition to Low Nutrient Low Chlorophyll regions. *Global Biogeochem. Cycles* 28, 11, 1179-1198, doi:10.1002/2014GB004852.
- [27] Hampel, F.R., Ronchetti, E.M., Rousseeuw, P.J., Stahel, W.A., 2011. Robust statistics: The approach based on influence functions (Eds.) F.R. Hampel, E.M. Ronchetti, P.J. Rousseeuw, and W.A. Stahel, pp. 465, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
- [28] Heimbürger, L.E., Lavigne, H., Migon, C., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Coppola, L., Miquel, J.C., 2013. Temporal variability of vertical export flux at the DYFAMED time-series station

[29] Heimbürger, L.E., Migon, C., Cossa, D., 2011. Quantification of trace metal enrichments of Ligurian surface waters by atmospheric deposition: A box model assessment. *Environ. Pollut.* 159, 1629-1634, doi:10.1016/j.envpol.2011.02.046.

[30] Heimbürger, L.E., Migon, C., Losno, R., Miquel, J.C., Thibodeau, B., Stabholz, M., Dufour, A., Leblond, N., 2014. Vertical export flux of metals in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I* 87, 14-23.

[31] Herrmann, M.J., Somot, S., 2008. Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modelling deep convection in the Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* 35, 4, L04607.

[32] Herrmann M.J., Somot S., Sevault F., Estournel C., Déqué, M., 2008. Modeling the deep convection in the northwestern Mediterranean Sea using an eddy-permitting and an eddy-resolving model: Case study of winter 1986-1987. *J. Geophys. Res.* 113, C04011, doi:10.1029/2006JC003991.

[33] Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., Mortimer, R., 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes and possible impact. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1683–1692.

[34] Holmes, R.M., Aminot, A., Kérouel, R., Hooker, B.A., Peterson, B.J., 1999. A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56, 1801–1808.

[35] Ibello, V., Cantoni, C., Cozzi, S., Civitarese, G., 2010. First basin-wide experimental results on N<sub>2</sub> fixation in the open Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* 37, L03608, doi:10.1029/2009GL041635.

[36] Johannes, R.E. 1964. Uptake and release of dissolved organic phosphorus by representatives of a coastal marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 9, 224-234.

[37] Johnson, K.S., Coletti, L.J., Chavez, F.P., 2006. Diel nitrate cycles observed with in situ

- [38] Johnson KS, Coletti LJ, Jannasch HW, Sakamoto CM, Swift DD, Riser SC (2013) Long-term nitrate measurements in the ocean using the In Situ Ultraviolet Spectrophotometer: sensor integration into the APEX profiling float. *J Atmos Ocean Technol* 30, 8, 1854-1866, doi: 10.1175/JTECH-D-12-00221.1.
- [39] Kanakidou, M., Duce, R.A., Prospero, J.M., Baker, A.R., Benitez-Nelson, C., Dentener, F.J., Hunter, K.A., Liss, P.S., Mahowald, N., Okin, G.S., Sarin, M., Tsigaridis, K., Uematsu, M., Zamora, L.M., Zhu, T., 2012. Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 26, GB3026, doi:10.1029/2011GB004277.
- [40] Karl, D.M., Yanagi, K., 1997. Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 42, 6, 1398-1405.
- [41] Krishnamurthy, A., Moore, J.K., Mahowald, N., Luo, C., Zender, C.S., 2010. Impacts of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry. *J. Geophys. Res.* 115, G01006, doi:10.1029/2009JG001115.
- [42] Krom, M.D., Emeis, K.C., Van Cappellen, P., 2010. Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited? *Progr. Oceanogr.* 85, 236-244.
- [43] Krom, M.D., Herut, B., Mantoura, R.F.C., 2004. Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: implications for phosphorus limitation. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1582-1592.
- [44] Large W.G., Yeager, S.G., 2004: Diurnal to decadal global forcing for ocean and sea-ice models: the data sets and flux climatologies. NCAR Technical Note NCAR/TN-460+STR, doi: 10.5065/D6KK98Q6.
- [45] Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., Luterbacher, J., May, W., Trigo, R., Tsimplis, M., Ulbrich, U., Xoplaki, E., 2006. The Mediterranean climate: An overview of the main characteristics and issues. In: *The Mediterranean Climate Variability*, (Ed.) P. Lionello, P. Malanotte-Rizzoli, and R. Boscolo, pp. 126, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [46] Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1990. Atmospheric input of inorganic nitrogen to

- [47] Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progr. Oceanogr.* 80,199-217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001.
- [48] Mahowald, N., Jickells, T.D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus deposition and anthropogenic impacts. *Global Biogeochem. Cycles* 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240.
- [49] Markaki, Z., Löye-Pilot, M.D., Violaki, K., Benyahya, L., Mihalopoulos, N., 2010. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Mar. Chem.* 120, 187–194, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001.
- [50] Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnol. Oceanogr.* 48, 1557–1568.
- [51] Marsaleix P., Auclair F., Duhaut T., Estournel C., Nguyen C., C. Ulses, 2012. Alternatives to the Robert-Asselin filter. *Ocean Model.* 41, 53-66. doi:10.1016/j.ocemod.2011.11.002
- [52] Marsaleix P., Auclair, F. Estournel, C., 2009. Low-order pressure gradient schemes in sigma coordinate models: The seamount test revisited. *Ocean Model.* 30, 169-177, doi:10.1016/j.ocemod.2009.06.011.
- [53] Marsaleix, P., Auclair, F., Floor, J.W., Herrmann, M.J., Estournel, C., Pairaud, I., Ulses, C., 2008. Energy conservation issues in sigma-coordinate free-surface ocean models. *Ocean Model.* 20, 1, 61-89, doi:10.1016/j.ocemod.2007.07.005.
- [54] Marty, J.C., Chiaverini J., 2002. Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, Northwestern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. II*

- [55] Marty, J.C., Chiaverini, J., Pizay, M.D., Avril, B., 2002. Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999). *Deep-Sea Res. II* 49, 1965-1885.
- [56] Migon, C., 1993. Riverine and atmospheric inputs of heavy metals to the Ligurian Sea. *Sci. Total Environ.* 138, 289-299.
- [57] Migon, C., Copin-Montégut, G., Elégant, L., Morelli, J., 1989. Etude de l'apport atmosphérique en sels nutritifs au milieu côtier méditerranéen et implications biogéochimiques. *Oceanol. Acta* 12, 187-191.
- [58] Migon, C., Robin, T., Dufour, A., Gentili, B., 2008. Decrease of lead concentrations in the western Mediterranean atmosphere during the last twenty years. *Atmos. Environ.* 42, 815-821, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.078.
- [59] Migon, C., Sandroni, V., Béthoux, J.P., 2001. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean during the oligotrophic season. *Marine Environmental Research* 52, 5, 413-426.
- [60] Migon, C., Sandroni, V., Marty, J.C., Gasser, B. & Miquel, J.C. (2002) Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces. *Deep-Sea Res. II* 49, 11, 2125-2142.
- [61] Moore, R.M., Milley, J.E., Chatt, A., 1984. The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron. *Oceanol. Acta* 7, 221–228.
- [62] Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F., Dayan, U., 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation. *Nature* 387, 691-694.
- [63] Moutin, T., Raimbault, P., 2002. Primary production, carbon export and nutrient availability in eastern and western Mediterranean Sea in early summer. *J. Mar. Syst.* 273-288.



- [64] Niewadowska, K., Claustre, H., Prieur, L., D'Ortenzio, F., 2008. Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider. *Limnol. Oceanogr.* 53, 2210-2225.
- [65] Okubo, A., 1971. Horizontal and vertical mixing in the sea. In: *Impingement of Man in the Oceans*, (Ed.) D.W. Hood, pp. 89-168, John Wiley & Sons, New York.
- [66] Organelli, E., Bricaud, A., Antoine, D., Matsuoka, A., 2014. Seasonal dynamics of light absorption by chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the NW Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). *Deep-Sea Res. I* 91: 72-85, doi:10.1016/j.dsr.2014.05.003.
- [67] Pantoja, S., Repeta, D.J., Sachs, J.P., Sigman, D.M., 2002. Stable isotope constraints on the nitrogen cycle of the Mediterranean Sea water column. *Deep-Sea Res. I* 49:1609-1621.
- [68] Pasqueron de Fommervault, O., Migon, C., D'Ortenzio, F., Riberad'Alcalà, M., Coppola, L., 2015. Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED time-series station). *Deep-Sea Res. I* 100, 1-12.
- [69] Pulido-Villena, E., Rerolle, V., Guieu, C., 2010. Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean. *Geophys. Res. Lett.* 37, L01603, doi:10.1029/2009GL041415.
- [70] Raimbault, P., Slawyk, G., Coste, B., Fry, J., 1990. Feasibility of using an automated colorimetric procedure for the determination of seawater nitrate in the 0 to 100 nM range: Examples from field and culture. *Mar. Biol.* 104: 347-351.
- [71] Redfield, A.C., 1934. On the proportions of organic derivations in seawater and their relation to the composition of plankton. In: Daniel, R.J. (Ed.), *James Johnstone Memorial Volume*. University Press of Liverpool, Liverpool (UK), pp. 177-192.
- [72] Ribera d'Alcalà, M., Civitarese, G., Conversano, F., Lavezza, R., 2003. Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 108, C9, 8106, doi:10.1029/2002JC001650.
- [73] Sachs, J.P., Repeta, D.J., 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science* 286, 2485-2488.

- [74] Sandroni, V., Migon, C., 1997. Significance of trace metal medium-range transport in the western Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 196, 83-9.
- [75] Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., Gouze, E., 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Res. I* 54:1859-1870.
- [76] Santinelli, C., Ibello, V., Lavezza, R., Civitarese, G., Seritti, A., 2012. New insights into C, N, and P stoichiometry in the Mediterranean Sea: The Adriatic Sea case. *Cont. Shelf Res.* 44, 83-93, doi:10.1016/j.csr.2012.02.015.
- [77] Severin, T., Conan, P., Durrieu de Madron, X., Houpert, L., Oliver, M.J., Oriol, L., Caparros, J., Ghiglione, J.F., Pujo-Pay, M., 2014. Impact of open-ocean convection on nutrients, phytoplankton biomass and activity. *Deep-Sea Res. I* 94, 62-71, doi:10.1016/j.dsr.2014.07.015.
- [78] Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea – a sensitive ecosystem. *Progr. Oceanogr.* 44, 387-400.
- [79] Van Wambeke, F., Christaki, U., Giannakourou A., Moutin, T., Souvemerzoglou, K., 2002. Longitudinal and vertical trends of bacterial limitation by phosphorus and carbon in the Mediterranean Sea. *Microb. Ecol.* 43, 119-133.
- [80] Violaki, K., Zarbas, P., Mihalopoulos, N., 2010. Long-term measurements of water soluble organic nitrogen (WSON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: fluxes, origin and biogeochemical implications, *Mar. Chem.* 120, 179–186, doi:10.1016/j.marchem.2009.08.004. wambeke.
- [81] Violaki, K., Sciare, J., Williams, J., Baker, A.R., Martino, M. Mihalopoulos, N., 2015. Atmospheric water-soluble organic nitrogen (WSON) over marine environments: a global perspective. *Biogeosciences* 12, 10, 3131-3140, doi: 10.5194/bg-12-3131-2015.
- [82] Volpe, G., Banzon, V.F., Evans, R.H., Santoleri, R., Mariano, A.J., Sciarra, R., 2009. Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilization or artifact? *Global Biogeochem. Cycles* 23, GB3007, doi:10.1029/2008GB003216.

[83] Yılmaz, A., Tugrul, S., 1998. The effect of cold- and warm-core eddies on the distribution and stoichiometry of dissolved nutrients in the northeastern Mediterranean. *J. Mar. Syst.* 16,253-268.

[84] Yogev, T., Rahav, E., Bar-Zeev, E., Man-Aharonovich, D., Stambler, N., Kress, N., Béjà, O., Mulholland, M.R., Herut, B., Berman-Frank, I., 2011. Is dinitrogen fixation significant in the Levantine Basin, East Mediterranean sea? *Environ. Microbiol.* 13, 4, 854-871, doi:10.1111/j.1462-2920.2010.02402.

#### Highlights

- Nitrogen atmospheric fluxes are more controlled by the wet mode
- Nitrate is more deposited under dry form, ammonia under wet form
- Phosphorus atmospheric fluxes are more controlled by the dry mode
- Atmospheric deposition strongly impacts Mediterranean molar ratios N/P
- Atmosphere supplies more nutrients to surface waters than diazotrophy or diffusion

## 6. Limites des résultats

Le travail réalisé au chapitre III a permis d'établir un premier bilan à l'échelle annuelle dans le sous-bassin ligure. Il n'en demeure pas moins limité par la grande incertitude qui demeure sur le calcul des flux (discuté en détail dans l'article 2). En particulier, l'absence de mesures simultanées nous a obligés à considérer des valeurs bibliographiques de diazotrophie et de diffusion turbulente, et à extrapoler temporellement et spatialement ces mesures. L'impact du mélange hivernal a de plus été considéré en utilisant une MLD modélisée, ne pouvant être estimée directement à partir des données disponibles (voir chapitre II). Une autre limitation de ce travail provient du jeu de données utilisé, qui correspond uniquement à trois années de mesures (2010, 2011 et 2013), et qui ne peut rendre compte correctement de la variabilité interannuelle, visiblement très importante.

Les estimations de PP qui découlent des bilans annuels sont donc aussi entachées d'une importante marge d'erreur, d'autant plus que nous avons fait un certain nombre d'hypothèses supplémentaires. De fait, nous avons considéré le P comme élément limitant de la PP, et supposé une utilisation redfieldienne des nutriments par la biologie (Pujo-Pay *et al.*, 2011). D'autre part, nous avons également admis une utilisation complète des nutriments d'origine atmosphérique (en supposant que la fraction soluble du dépôt sec et la fraction dissoute du dépôt humide pouvaient être considérées comme la part bio-disponible), ce qui est largement débattu. En effet, les expériences *in situ* (e.g. (Guieu *et al.*, 2014a)) et les modèles (Krishnamurthy *et al.*, 2010; Krishnamurthy *et al.*, 2007) tendent à montrer que la réponse de l'écosystème, en terme de croissance phytoplanctonique est généralement faible (une forte pression de broutage par les organismes zooplanctoniques (Herut *et al.*, 2005; Volpe *et al.*, 2009) et une consommation compétitive par les bactéries (Guieu *et al.*, 2014b; Marañén *et al.*, 2010), étant souvent invoquée). Enfin, la contribution des formes organiques n'a pas été considérée, à cause de l'incertitude qui réside dans leur biodisponibilité, même si, potentiellement, elles sont susceptibles de jouer un rôle important (Christodoulaki *et al.*, 2013; Krishnamurthy *et al.*, 2007). Les formes organiques représentent pourtant une fraction significative des apports atmosphériques (Guerzoni *et al.*, 1999; Kanakidou *et al.*, 2012; Mace *et al.*, 2003) pouvant contenir jusqu'à 1/3 du contenu total en N et de P (Markaki *et al.*, 2010).

## 7. Des questions encore ouvertes

Les chapitres II et III ont permis de valoriser des bases de données uniques en Méditerranée, et de donner un aperçu du fonctionnement du sous-bassin ligure, qui est une région clef de la Méditerranée. La variabilité temporelle des nutriments a pu être étudiée à différentes échelles de temps : saisonnière, interannuelle et, pour la première fois, décennale. Le rôle des apports atmosphériques a aussi été évalué, et les résultats confirment qu'ils contribuent de façon non négligeable à l'approvisionnement des eaux de surface en nutriments. De ce travail, il ressort surtout que l'approfondissement hivernal de la MLD est le processus majeur qui contrôle le cycle saisonnier des nutriments. A ce stade, deux questions principales restent ouvertes :

- Quel est l'impact, sur la disponibilité des nutriments, des processus océaniques se déroulant sur des petites échelles de temps?
- Comment se caractérise la variabilité temporelle des nutriments dans les autres zones de la Méditerranée ?

C'est à ces questions que nous allons notamment tenter de répondre dans les chapitres suivants. La résolution des données disponibles, à l'échelle du bassin, ne permettant pas de réaliser convenablement un tel travail, nous utiliserons des flotteurs Bio-Argo équipés de capteurs mesurant les  $[\text{NO}_3^-]$ . Il est important de noter que seuls les  $[\text{NO}_3^-]$  seront donc considérés dans la suite de ce thèse, car, à l'heure actuelle, la mesure autonome des autres nutriments n'est pas encore disponible. Dans un premier temps, nous présenterons le fonctionnement du capteur et la calibration des mesures (chapitre IV), puis nous exploiterons les données de flotteurs déployés en 2012/2013 dans différentes zones de la Méditerranée (chapitre V).

# CHAPITRE IV

## CALIBRATION ET CONTROLE QUALITE DES DONNEES [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] MESUREES PAR LES FLOTTEURS BIO-ARGO

### Résumé

Récemment, nous avons assisté à un saut technologique sans précédent dans le domaine de l'océanographie, grâce au développement des plates-formes autonomes équipées de capteurs physiques et biogéochimiques. Ces plates-formes ont permis l'acquisition de séries temporelles haute fréquence dans toutes les zones de l'océan. Certaines mesures sont toujours en phase expérimentale, et c'est notamment le cas de la mesure des [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. Les expériences conduites en Méditerranée durant cette thèse ont fait ressortir que la mesure autonome des [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] est sensible et problématique. Nous avons, en particulier, démontré une dépendance en pression de la mesure, pouvant induire un biais supérieur à 40% en profondeur, nécessitant d'adapter les algorithmes de calculs actuels. Dans ce chapitre, les différentes étapes de traitement des données de [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] sont présentées, ainsi que les procédures de calibrations et de contrôle qualité mises en œuvre. Bien qu'ayant une très forte incidence en Méditerranée, les méthodes développées ne sont pas spécifiques à la zone, et peuvent être applicables à l'ensemble de flotteurs déployés dans les océans.



## 1. Introduction

### 1.1. PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS

Depuis une dizaine d'années, on a assisté une avancée technologique sans précédent dans le domaine de l'observation (Johnson *et al.*, 2009), grâce au développement des plates-formes autonomes (e.g. flotteurs, planeurs) équipées de capteurs chimiques et biologiques miniaturisés (e.g.  $\text{NO}_3^-$ , oxygène, chl-a). L'un des intérêts majeurs de cette thèse est d'avoir utilisé des données issues de flotteurs équipés de capteurs  $[\text{NO}_3^-]$  (seul nutriment mesurable de façon autonome à ce jour), et les chapitres suivants (chapitres IV et V) sont entièrement dédiés à l'utilisation et l'exploitation de ces données.



Figure 11| SCOR working group 142 : Procédure de contrôle qualité des données issues des capteurs biogéochimiques équipant les flotteurs et les planeurs.

Cette technologie récente, bien que fonctionnelle dans la plupart des régions océaniques (e.g. (Alkire *et al.*, 2012; Johnson *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2010)), a montré ses limites en Méditerranée, où les concentrations en nutriments sont très faibles. Cela a mis en évidence certains dysfonctionnements de la mesure optique des  $[\text{NO}_3^-]$  (telle qu'elle est actuellement réalisée), et a permis d'élaborer des méthodes

robustes de calibration et de contrôle qualité présentées lors de différents *workshops* (Figure 11).

### 1.2. LES FLOTTEURS PROFILEURS : UN NOUVEL OUTIL D'OBSERVATION

Les flotteurs profileurs sont des plates-formes autonomes cylindriques (Figure 12) pouvant modifier leur densité (par changement de volume à masse constante), grâce à un transfert d'huile depuis l'intérieur vers une vessie externe. La plupart du temps, les flotteurs dérivent avec les courants à une profondeur de parking fixée (1000m typiquement). Ils réalisent ensuite à intervalles de temps programmés des profils verticaux jusqu'à la surface où les données sont transmises par satellite. Les différents paramètres de mission (profondeurs de parking, fréquence d'échantillonnage, profondeur des profils réalisés) sont variables, et peuvent être modifiés en cours de mission grâce au système de communication IRIDIUM. La durée de vie des flotteurs profileurs est de quelques années.



Figure 12 | Flotteur Bio-Argo de type PROVOR CTS4 (NKE-instrumentation).

L'utilisation de ces plates-formes pour l'observation grande échelle des paramètres physiques des océans (*i.e.* température et salinité) s'est rapidement développée à travers le réseau Argo (Drifters, 2003; Roemmich *et al.*, 2009; Roemmich *et al.*, 2004). Ce programme a été lancé en 2000 par la Commission Océanographique Intergouvernementale de l'UNESCO (COI) et l'Organisation Météorologique Mondiale afin d'assurer le développement et le maintien d'un réseau global d'observation des océans en temps réel. Environ 850 flotteurs profileurs (mesurant température et salinité) sont déployés chaque année, et permettent de maintenir un réseau d'environ 3000 flotteurs. Cet objectif a été atteint en 2007, et en février 2014, 3561 flotteurs étaient actifs. Actuellement plus de 30 pays participent au programme Argo, avec une forte contribution de l'Union Européenne (environ 250 flotteurs par ans).

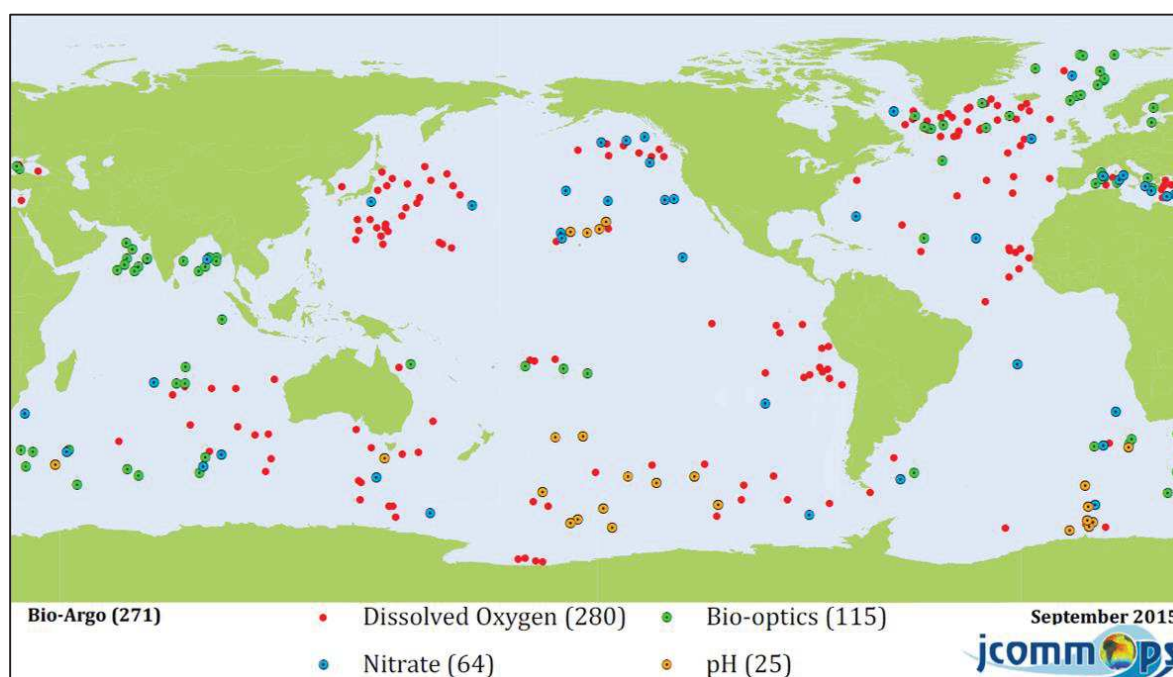


Figure 13 | Réseau Bio-Argo (source : <http://argo.jcommops.org/maps.html>).

Une part de plus en plus importante de cette flotte commence à être équipée de capteurs bio-optiques, et on assiste progressivement à l'émergence d'un réseau mondial d'observation des paramètres biogéochimiques (réseau Bio-Argo, Figure 13), à l'image de ce qui est fait pour le système Argo. Des flotteurs plus performants, pouvant par exemple aller à plus de 4000 m, ou sous la glace, et équipés de nouveaux capteurs sont aussi à l'étude.

### 1.3. MESURE AUTONOME DES $[\text{NO}_3^-]$

Deux instruments, le SUNA (*Submersible Ultraviolet Nitrate Sensor*) et l'ISUS (*In situ Ultraviolet Spectrophotometer*), développés par le laboratoire américain MBARI (*Monterey Bay Aquarium Research Institute*) et commercialisés par Satlantic (Johnson and Coletti, 2002), permettent la mesure des  $[\text{NO}_3^-]$  sans l'intervention de réactifs chimiques. Ils sont basés sur le même principe, qui consiste à déterminer la  $[\text{NO}_3^-]$  à partir de la mesure du spectre d'absorption dans l'ultraviolet (UV). La différence majeure entre les deux instruments est que le SUNA est fixé à l'extérieur du flotteur, alors que l'ISUS est intégré à l'intérieur. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur le SUNA, qui équipe l'intégralité des flotteurs à disposition du LOV.

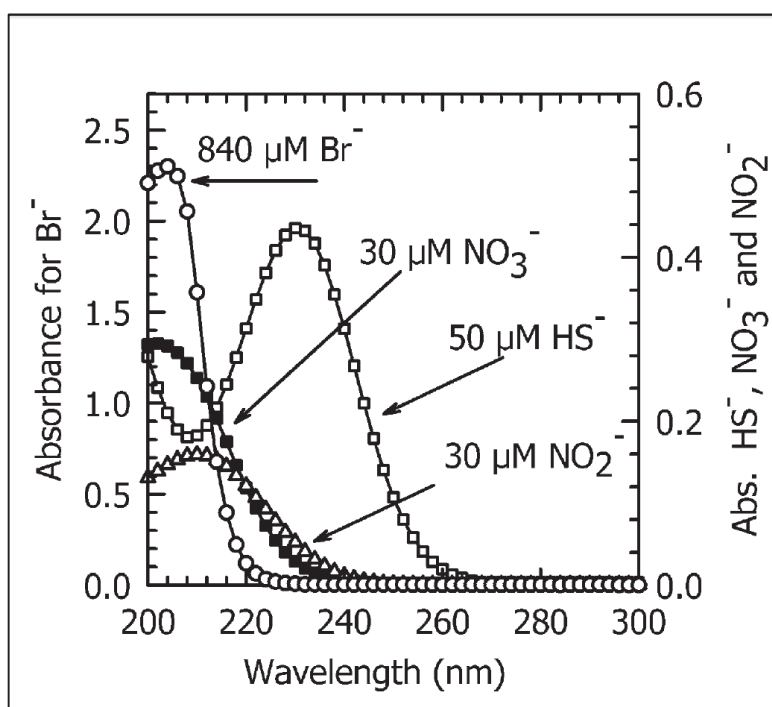


Figure 14 | Spectre d'absorption des ions bromure, hydrosulfure, nitrate et nitrite (d'après Johnson and Coletti, 2002).

Le SUNA émet un rayonnement dans l'UV qui traverse un échantillon d'eau, et le spectre d'absorption est ensuite mesuré et analysé par un spectrophotomètre multicanaux. L'absorption totale résulte de la combinaison de différents composés qui absorbent la lumière dans l'UV (e.g. (Buck *et al.*, 1954; Collos *et al.*, 1999)). Dans l'eau de mer, on retrouve principalement les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), les hydrosulfures ( $\text{HS}^-$ ) et les bromures ( $\text{Br}^-$ ) (Ogura and Hanya, 1966), et, dans une moindre mesure, la matière organique dissoute et les carbonates. (Figure 14).

Le SUNA a été conçu pour fonctionner dans des gammes assez larges de température (0 -35 °C) et de salinité (0-40). La précision de l'instrument est donnée à 10% entre 0 et 1000 m, et la limite de détection (calculée comme étant égale à 3 fois l'écart-type des concentrations données pour un échantillon sans nitrate) est de 2.4 µM (SUNA manual, [www.satlantic.com](http://www.satlantic.com)). Pour chaque mesure, l'instrument délivre un signal brut de l'intensité mesurée (comptes numériques), ainsi qu'une valeur du *dark* moyen ( $I_d$ ), qui correspond au nombre de comptes numériques obtenus avec la source UV de l'instrument éteinte. Les mesures se font à 226 longueurs d'ondes entre 180 et 400 nm environ. Pour les flotteurs du LOV, l'intégralité du spectre est transmise, même si, en pratique, seules les valeurs entre 217 et 240 nm sont considérées pour le calcul des  $[\text{NO}_3^-]$ . L'absorbance  $A(\lambda)$  à la longueur d'onde  $\lambda$  est ensuite déterminée par :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{I(\lambda) - I_d}{I(\lambda)_0 - I_d} \right) \quad (1)$$

où  $I(\lambda)$  est l'intensité mesurée par le détecteur (compte) à la longueur d'onde  $\lambda$ , et  $I(\lambda)_0$  le spectre d'absorption mesuré pour un échantillon d'eau Milli-Q (ligne de base). L'absorbance totale est ensuite décomposée en utilisant la loi de Beer-Lambert, et en tenant compte de la présence éventuelle de matière organique dissoute qui est représentée par une fonction linéaire de la longueur d'onde :

$$A(\lambda) = \sum_i [C_i] \cdot \varepsilon_i(\lambda) + e + f\lambda \quad (2)$$

où  $\varepsilon_i(\lambda)$  (en  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) désigne le coefficient d'extinction du composé chimique  $i$ ,  $C_i$  la concentration du composé  $i$  (en  $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $e$  et  $f$  les coefficients de la fonction permettant de prendre en compte le signal lié à la présence de matière organique dissoute. Les coefficients d'extinction sont fournis dans un fichier de calibration propre à chaque instrument. Ce fichier contient aussi la ligne de base et la température de calibration ( $T_{cal}$ ). Il est possible de modifier la calibration usine de Satlantic (*i.e.* le fichier de calibration) en effectuant des mesures en laboratoire à partir d'échantillons d'eau Milli-Q. Néanmoins, cela n'a qu'un impact limité sur la mesure puisque seule la ligne de base est ainsi modifiée, ce qui revient à considérer un offset constant dans les valeurs de  $[\text{NO}_3^-]$ .

Différents algorithmes peuvent ensuite être utilisés pour extraire  $[\text{NO}_3^-]$  à partir du spectre d'absorption (Arai *et al.*, 2008; Johnson and Coletti, 2002; Zielinski *et al.*, 2011).



Dans tous les cas, les  $[NO_3^-]$  sont déterminées par une régression multiple des moindres carrés sur les longueurs d'onde, entre 217 et 240nm. L'algorithme NTC (*no temperature correction*, Equation 3) considère tous les termes de l'Equation 2 (*i.e.* l'absorption liée aux nitrates, à l'eau salée, et à la matière organique dissoute), tout comme l'algorithme *TS-fitted*, qui tient compte en plus d'une dépendance en température des coefficients d'extinction de l'eau salée (Equation 4).

$$A(\lambda) = [NO_3^-].ENO3(\lambda) + S.ESW(\lambda) + e + f\lambda \quad (3)$$

$$A(\lambda) = [NO_3^-].ENO3(\lambda) + S.ESW(\lambda) + S'.TESW + e + f\lambda \quad (4)$$

où  $ESW(\lambda)$  et  $ENO3(\lambda)$  sont les coefficients d'extinction de l'eau salée et des  $NO_3^-$  respectivement, et  $TESW(\lambda)$  la pente entre deux coefficients d'extinction de l'eau salée pour des températures différentes.  $TESW(\lambda)$  permet de tenir compte d'une dépendance en température des coefficients d'extinction de l'eau salée, et est donné dans le fichier de calibration. Il est assimilable à un coefficient d'extinction.  $S$  est la salinité estimée et  $S'$  une variable additionnelle qui n'a pas de réel sens physique.

Les travaux de (Sakamoto *et al.*, 2009) ont mis en évidence que les estimations des  $[NO_3^-]$  à partir des Equations 2 et 3, étaient sensibles à la température. Des expériences réalisées en laboratoire, ont permis de préciser la dépendance en température du spectre d'absorption de l'eau salée et d'établir une relation semi-empirique entre  $ESW$  et la température en utilisant une régression non linéaire (Sakamoto *et al.*, 2009). Le coefficient d'extinction de l'eau salée corrigé en température ( $ESW_{Tis}$ ) est donc calculé comme suit :

$$ESW_{Tis} = ESW. \left( \frac{ASW_{Tis}}{ASW_{Tcal}} \right) \quad (5)$$

avec :

$$ASW_{Tis}(\lambda) = (1.1500276 + 0.02840 Tis). e^{(-0.3101349 + 0.001222 Tis)}. (\lambda - wl) \quad (6)$$

$$ASW_{Tcal}(\lambda) = (1.1500276 + 0.02840 Tcal). e^{(-0.3101349 + 0.001222 Tcal)}. (\lambda - wl) \quad (7)$$

où  $Tis$  est la température mesurée,  $Tcal$  la température de calibration et  $wl$  (*wavelength offset*) un paramètre qui prend par défaut la valeur 210 (pour des raisons d'échelle, voir



(Sakamoto *et al.*, 2009). Il en découle l'algorithme TCSV (*temperature corrected salinity variable*, Equation 8) :

$$A(\lambda) = [NO_3^-].ENO3(\lambda) + S.ESW_{Tis}(\lambda) + e + f\lambda \quad (8)$$

Dans les trois algorithmes ci-dessus, la salinité *in situ* n'est pas directement prise en compte lors de la régression des moindres carrés, et est recalculée à partir des coefficients d'extinction de l'eau de mer donnés dans les fichiers de calibration. (Sakamoto *et al.*, 2009) proposent en outre de soustraire le spectre d'absorption de l'eau salée à l'absorption mesurée, en réduisant ainsi le nombre de degrés de liberté (algorithme TCSS, *temperature corrected, salinity subtracted*, Equation 9).

$$A(\lambda) - S.ESW_{Tis}(\lambda) = [NO_3^-].ENO3(\lambda) + e + f\lambda \quad (9)$$

Cet algorithme permet, d'une part d'éviter une compensation des erreurs (qui étaient redistribuées dans les calculs des  $[NO_3^-]$  et de S), et d'autre part, d'augmenter la précision des mesures de  $[NO_3^-]$  (voir Annexe 2 pour un exemple). Pour ces raisons, seul cet algorithme sera considéré dans ce qui suit.

## 2. Dépendance en pression de l'algorithme TCSS

### 2.1. EXPERIENCE TEMOIN

Les modèles spectraux des différents algorithmes ne contiennent pas de terme correctif lié à la pression (Equation 3, 4, 8 et 9). Des changements de pression peuvent pourtant affecter la mesure en changeant les coefficients d'absorption molaire des espèces et/ou en altérant les performances du capteur lui-même. (Johnson and Coletti, 2002) remarquèrent que les  $[NO_3^-]$  déterminées par mesure optique pouvaient être sous-estimées en profondeur (d'environ 13% à 500 m). Cette incertitude fut finalement attribuée à des variations de température, et donna naissance quelque années plus tard à l'algorithme TCSS (Sakamoto *et al.*, 2009). Malgré cela, les profils acquis en Méditerranée ont continué à montrer des anomalies en profondeur, laissant la question de la dépendance en pression ouverte.

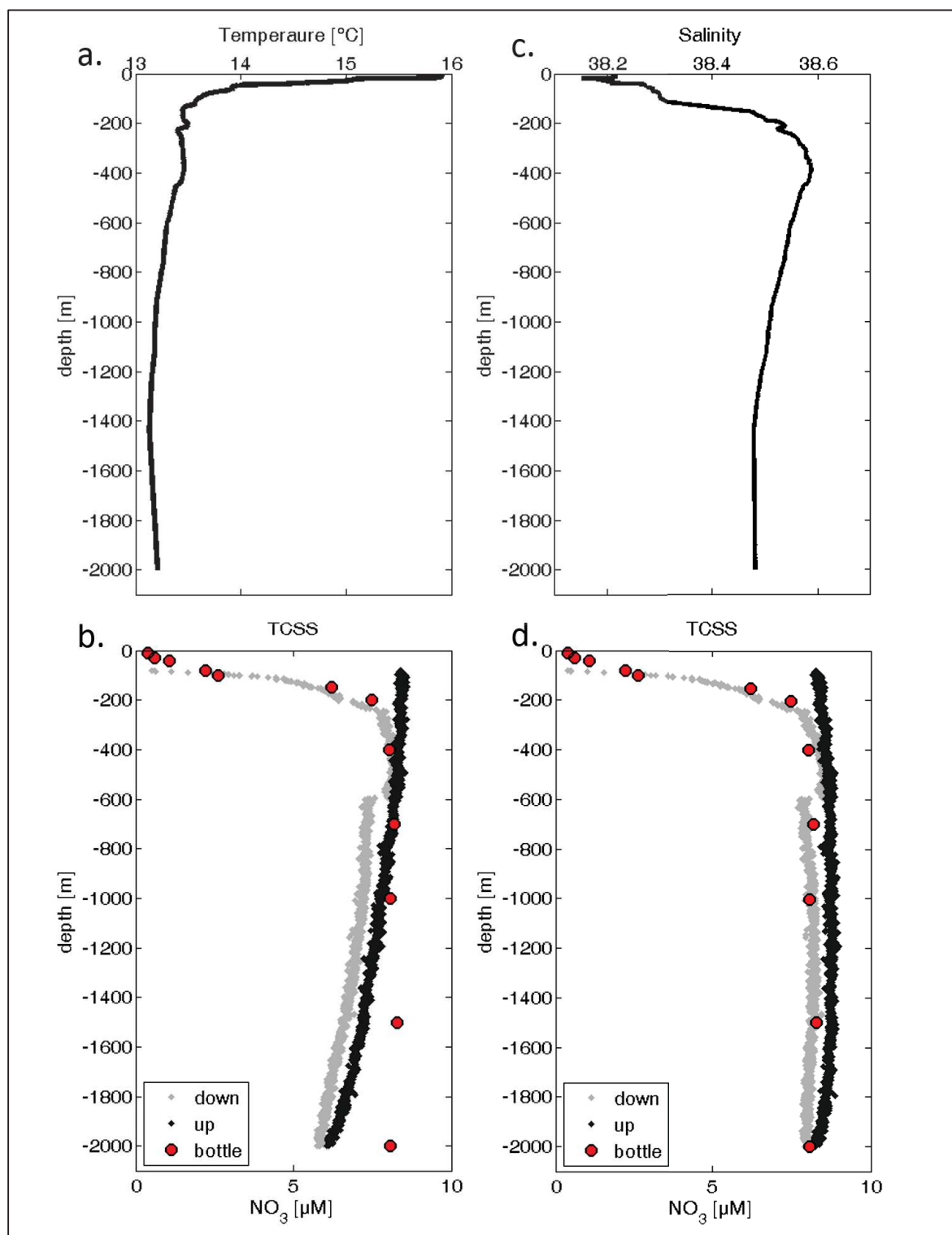


Figure 15 | Profils a) de température, b) de salinité pendant la phase de descente (bouteille ouverte), c), de [NO<sub>3</sub>] calculées par l'algorithme TCSS, d) de [NO<sub>3</sub>] en considérant une dépendance en pression de 2% des coefficients d'extinction de l'eau salée.

L'effet de la pression sur la mesure optique des  $[\text{NO}_3^-]$  a été étudié dans cette thèse, en plaçant le SUNA relié à une batterie externe dans une bouteille Niskin. La bouteille Niskin a été placée sur un rosette-CTD, pour effectuer des mesures entre 0 et 2000 m (profondeur maximum que le SUNA peut atteindre) à DYFAMED le 10 décembre 2013 (MOOSE 070). Pendant le profil descendant, la bouteille Niskin était ouverte pour que le SUNA puisse échantillonner différentes profondeurs de la colonne d'eau (Figure 15b). A 2000m, la bouteille Niskin a ensuite été fermée, permettant au SUNA d'échantillonner une masse d'eau isolée pendant la remontée (Figure 15b).

Les  $[\text{NO}_3^-]$  ont ensuite été obtenues en retraçant les spectres d'absorptions par l'algorithme TCSS, et en utilisant, pendant la phase de descente, les profils de température et de salinité mesurés par la sonde CTD (Figure 15a et b). Pendant la phase de remontée, la température et la salinité ont été supposées constantes, bien que ces paramètres n'aient pas été directement mesurés à l'intérieur de la bouteille. Cependant, les mesures ayant été réalisées en hiver, la température maximale de l'eau ne dépassait pas 16 °C et, en dessous de 200 m, les variations de température étaient faibles (Figure 15a). Par conséquent, il a semblé raisonnable de supposer des échanges de chaleur faibles entre l'intérieur et l'extérieur de la bouteille, pendant la phase de remontée. Autrement dit, une fois la bouteille fermée, seule la pression a été considérée variable. Notons de plus que la température interne du SUNA (non montrée) était constante et stabilisée autour de 16.4°C durant toute la phase de montée.

## 2.2. CORRECTION APPLIQUEE

Après correction d'un décalage constant d'environ 2  $\mu\text{M}$  entre les  $[\text{NO}_3^-]$  mesurées par le SUNA et les  $[\text{NO}_3^-]$  mesurées par colorimétrie (lié à une mauvaise calibration usine (Johnson *et al.*, 2013)), les effets liés à la pression sont clairement visibles aussi bien pendant le profil descendant (bouteille ouverte) que pendant le profil ascendant (bouteille fermée). Pendant la phase de descente, on observe une diminution inhabituelle des estimations optiques des  $[\text{NO}_3^-]$ , clairement visible entre 500 et 2000 m, alors que les données bouteille montrent des concentrations constantes au-dessous de 500 m (Figure 15c). Pendant la phase de montée, la même diminution des  $[\text{NO}_3^-]$  avec la profondeur est observée (de 6.0  $\mu\text{M}$  à 8.0  $\mu\text{M}$  environ), alors que l'on s'attendrait à avoir un profil rectiligne, en l'absence de dépendance en pression de la mesure.

En accord avec K. Johnson, une dépendance en pression des coefficients d'extinction de l'eau salée a été suspectée, et une correction empirique de 2% par 1000 dbar a été appliquée. L'algorithme TCSS a donc été adapté pour tenir compte de ces effets (*TPCSS temperature and pressure corrected, salinity subtracted*) :

$$A(\lambda) - S.ESW_{Tis,P}(\lambda) = [NO_3^-].ENO3(\lambda) + e + f\lambda \quad (9)$$

avec :

$$ESW_{Tis,P}(\lambda) = ESW_{Tis}(\lambda) \cdot \left(1 - 0.02 \frac{P}{1000}\right) \quad (10)$$

où P est la pression et  $ESW_{Tis}$  le coefficient d'extinction corrigé en température et utilisé dans l'algorithme TCSS.

Cette correction a pour effet d'augmenter les valeurs optiques de  $[NO_3^-]$  en profondeur. Dans notre expérience, cela conduit à des concentrations constantes en dessous de 600 m pendant la phase de descente, et à l'obtention d'un profil quasi-rectiligne de 0 à 2000 m pendant la phase de remontée, conformément à ce qui était attendu (Figure 15d). La comparaison des erreurs quadratiques moyennes, sur l'intervalle 217-240 nm (Equation 11) montre aussi une amélioration de l'estimation des  $[NO_3^-]$  en utilisant la correction en pression.

$$ERROR\ RMS = \sqrt{\frac{\sum_{\lambda=217}^{240} \left[ \left( A(\lambda) - S.ESW_*(\lambda) \right) - ([NO_3^-].ENO3(\lambda) + e + f\lambda) \right]^2}{N}} \quad (11)$$

avec ERROR RMS l'erreur quadratique moyenne des résidus du spectre d'absorption prédit par rapport au spectre mesuré. N désigne le nombre de longueurs d'onde utilisées par le spectromètre entre 217 et 240nm.  $ESW_*(\lambda)$  est le coefficient d'extinction corrigé en température dans le cas de l'algorithme TCSS, et corrigé en température et en pression dans le cas de l'algorithme TPCSS. Ainsi, le profil d'erreur RMS, obtenu en utilisant la correction en pression, montre une diminution de l'erreur faite sur la mesure en profondeur. Le profil obtenu est quasi-rectiligne, contrairement à ce qui est calculé sans correction en pression (en utilisant l'algorithme TCSS sans correction en pression, on observe une augmentation de l'erreur avec la profondeur (Figure 16).

Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant les profils acquis par l'ensemble des flotteurs équipés de capteur SUNA à disposition du LOV. Pour des concentrations faibles (de l'ordre de  $5\mu M$ ) la correction en pression peut atteindre jusqu'à 40% de la valeur de  $[NO_3^-]$  mesurée à 1000 m. Cette correction est en revanche de l'ordre de 3% pour des concentrations plus élevées ( $25-30\ \mu M$  à 1000m).

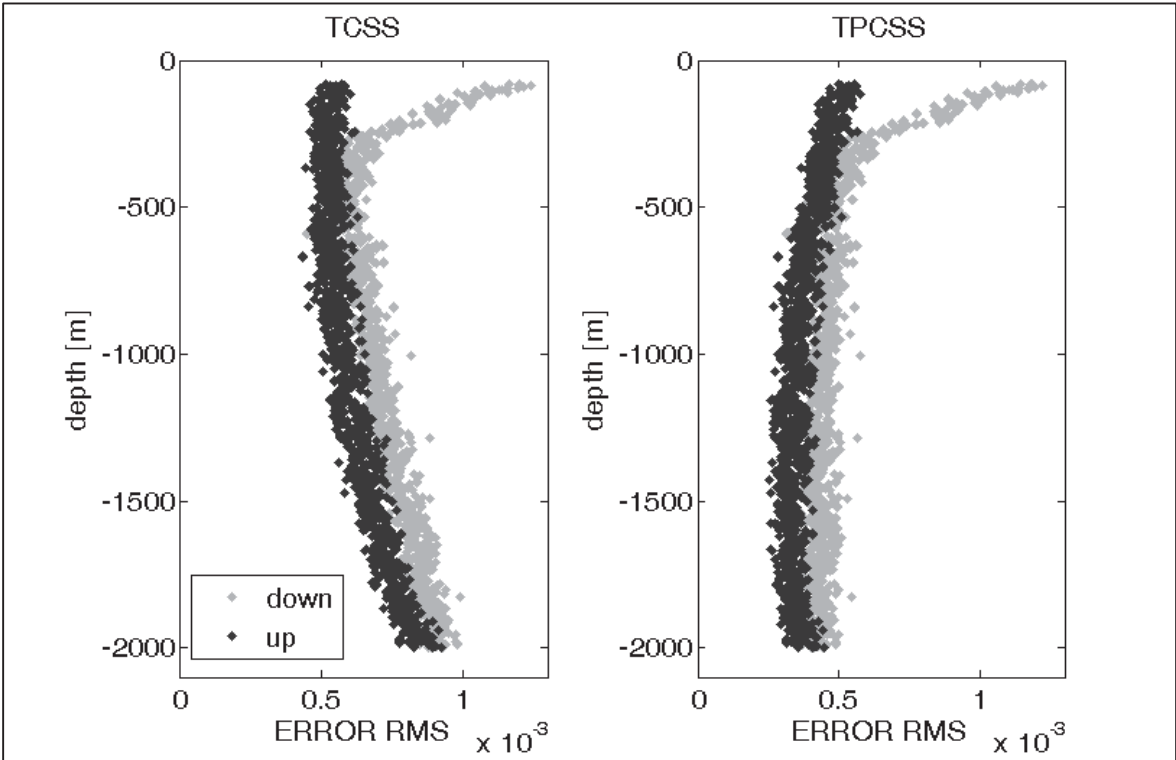


Figure 16 | Profil d'erreur RMS obtenus en utilisant l'algorithme TCSS sans correction en pression (droite) et l'algorithme TPCSS prenant en compte les effets liés à la pression (gauche).

*Les travaux de cette thèse ont montré que les variations de pression pouvaient avoir un impact significatif sur la qualité de la mesure optique des  $[NO_3^-]$  et actuellement, une correction empirique est appliquée. Des expériences en laboratoire utilisant une chambre hyperbare seront réalisées l'année prochaine à MBARI pour déterminer plus précisément et de façon plus rationnelle la valeur du facteur correctif.*

### 3. Paramètres ajustés

#### 3.1. LONGEUR D'ONDE DE DECALAGE (WL)

La prise en compte de la dépendance en température des coefficients d'extinction révèle des défauts qui résultent d'une incertitude sur l'enregistrement des longueurs d'onde du spectromètre (Johnson 2014). Ces incertitudes conduisent à une augmentation des estimations des  $[NO_3^-]$  qui se limite aux températures élevées (supérieures à 20 °C environ). Ce biais peut être limité par un ajustement de la longueur

d'onde de décalage, typiquement dans la gamme 206-212 nm. Un exemple de l'impact du choix de  $wl$  sur l'estimation des  $[\text{NO}_3^-]$  est illustré à la Figure 17, en considérant les profils 60 (28 juin 2013) à 70 (17 août 2013) du flotteur lovbio017b (Méditerranée nord-occidentale).

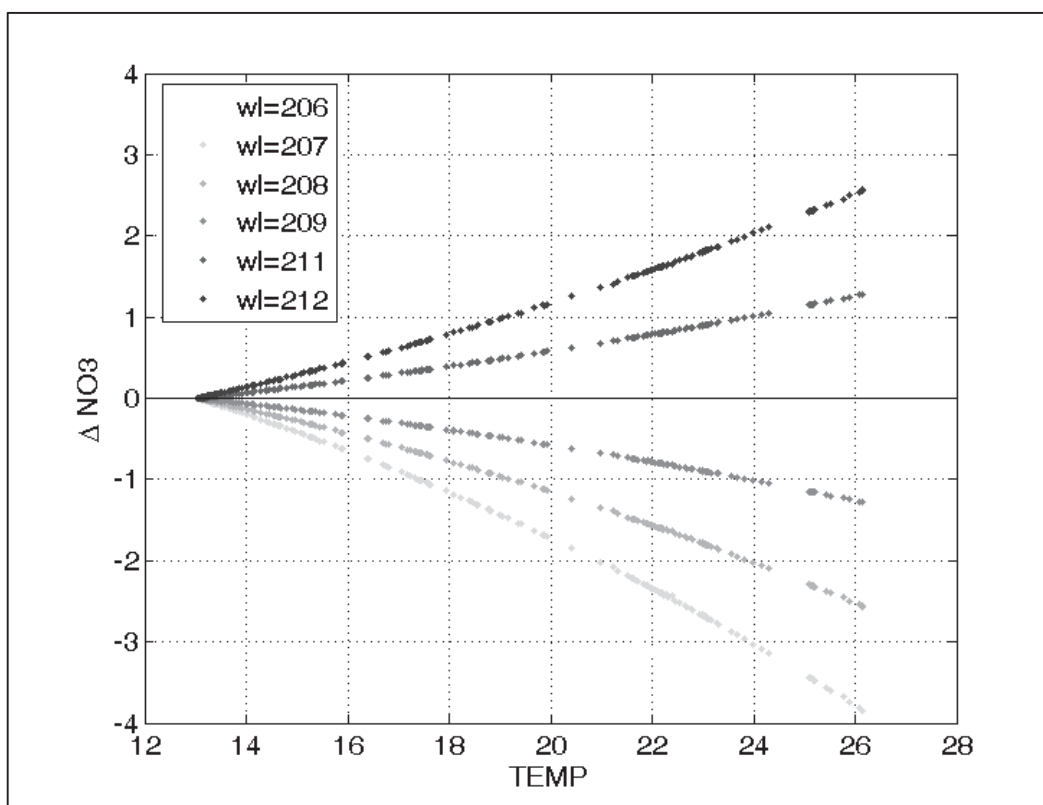


Figure 17 | Ecart entre la valeur brute de  $[\text{NO}_3^-]$  (TCSS avec  $wl=210\text{nm}$ ) et la valeur ajustée (TCSS avec  $wl$  variable) en fonction de la température. Exemple des profils 60 à 70 du flotteur lovbio017b.

Il apparaît qu'une augmentation de  $wl$  (par rapport à la valeur de référence 210 nm) surestime la valeur des  $[\text{NO}_3^-]$ , alors qu'une valeur de  $wl$  inférieure à 210 nm va sous-estimer de façon symétrique la valeur de  $[\text{NO}_3^-]$ . L'écart entre la valeur brute (TCSS avec  $wl = 210\text{ nm}$ ) et la valeur ajustée (TCSS avec  $wl$  variable) est d'autant plus grande que la température est plus élevée. En pratique, l'impact de cette erreur ne se fait réellement ressentir que dans les premiers mètres de la colonne d'eau (et encore, uniquement en été), et au-dessous de 13 °C les effets sont complètement négligeables. A l'heure actuelle, la valeur de  $wl$  est choisie de manière à minimiser les variations de  $[\text{NO}_3^-]$  en surface, induites par des températures élevées.



### 3.2. TEMPERATURE ET SALINITE INTERPOLEES

Le SUNA étant situé à l'extérieur du flotteur, à environ 1.5 m au-dessous de la prise d'eau de la CTD, les deux instruments n'échantillonnent pas exactement la même masse d'eau. Etant donné que la température et la salinité sont directement prises en compte dans les algorithmes TCSS et TPCSS, cela peut avoir des conséquences sur l'estimation des  $[\text{NO}_3^-]$ . Ce problème est généralement insignifiant, et joue un rôle important uniquement dans les zones de fort gradient thermique et/ou salin. Le décalage vertical entre le SUNA et la CTD est donc pris en compte en interpolant linéairement la température et la salinité mesurées par la CTD, à la profondeur du SUNA.

## 4. Post-calibration

Les  $[\text{NO}_3^-]$  mesurées par le SUNA présentent souvent un biais (ou *offset*), qui se manifeste par un décalage constant entre la valeur estimée et la valeur réelle (Johnson *et al.*, 2013). Ce biais est déterminé par comparaison de la mesure optique du  $[\text{NO}_3^-]$ , avec une valeur de référence *in situ*, soit climatologique, soit mesurée pendant le déploiement du flotteur. Le plus souvent, la comparaison se fait en profondeur (1000m), là où les  $[\text{NO}_3^-]$  sont le plus stables.

On a aussi observé une dérive de la mesure au cours du temps, qui peut être assez importante (1-2  $\mu\text{M}$  par an). Pour chaque profil, la  $[\text{NO}_3^-]$  mesurée par le SUNA à 1000 m est comparée à la valeur climatologique correspondante. La dérive temporelle est ensuite corrigée en déterminant la pente de la régression linéaire des écarts, *versus* le numéro de cycle. Pour l'océan mondial, les valeurs climatologiques sont extraites du *World Ocean Atlas* (WOA, (Garcia *et al.*, 2010), voir Figure 18), et, dans le cas spécifique de la Méditerranée, de la base de données régionale publiée par (Lavezza *et al.*, 2011). En moyenne, la dérive des  $[\text{NO}_3^-]$  par rapport au numéro de cycle, *i.e.* le nombre de profils réalisés, montre une meilleure corrélation qu'une dérive temporelle à proprement parler (*i.e.* nombre de jours écoulés depuis le déploiement). Ainsi :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{cal}} = ([\text{NO}_3^-] - \beta) - (\alpha \cdot \text{CycleNumber}) \quad (12)$$

avec  $[\text{NO}_3^-]_{\text{cal}}$  la concentration obtenue après post-calibration,  $\beta$  la valeur de l'offset [ $\mu\text{M}$ ], et  $\alpha$  le coefficient de dérive temporelle [ $\mu\text{M cycle}^{-1}$ ].

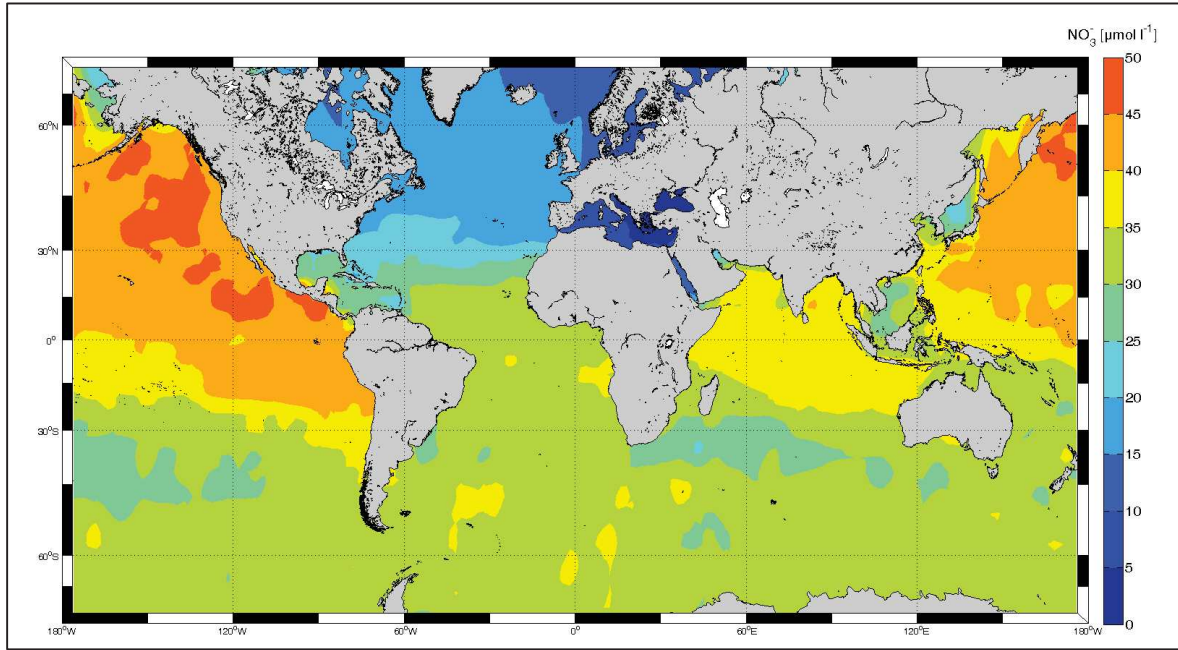


Figure 18 | Climatologie des concentrations en nitrate à la profondeur de référence 1000m – WOA 5°x5°.

## 5. Contrôle qualité des données $[\text{NO}_3^-]$

### 5.1. IDENTIFICATION DES SPIKES

Un test pour détecter la présence éventuelle de *spikes* (mesure isolée avec une valeur anormalement grande ou faible par rapport aux mesures voisines) a été appliqué pour chaque profil de  $[\text{NO}_3^-]$  en considérant 3 mesures successives de  $[\text{NO}_3^-]$ . Le produit entre deux pentes consécutives ( $P_N$ ) est calculé et comparé à une valeur seuil (Equation 13).

$$P_N = \left( \frac{[\text{NO}_3(P_i)] - [\text{NO}_3(P_{i-1})]}{P_i - P_{i-1}} \cdot \frac{[\text{NO}_3(P_{i+1})] - [\text{NO}_3(P_i)]}{P_{i+1} - P_i} \right) \quad (13)$$

où  $P$  est la pression,  $[\text{NO}_3(P_i)]$  la concentration en nitrate à la profondeur  $P_i$ ,  $[\text{NO}_3(P_{i-1})]$  et  $[\text{NO}_3(P_{i+1})]$  les valeurs immédiatement au-dessus et au-dessous.  $[\text{NO}_3(P_i)]$  est identifiée comme un *spike* dès lors que  $P_N$  est inférieure à -0.008 (critère déterminé visuellement, sur l'ensemble des profils de  $[\text{NO}_3^-]$  disponibles), signifiant qu'il y a une inversion de pente relativement importante (c'est-à-dire des valeurs faible de  $P_N$ ). Certains *spikes* peuvent aussi être induits par plusieurs mesures. Pour chaque

profil, le test est donc réitéré plusieurs fois, et ce, jusqu'à ce que plus aucun point ne vérifie l'Equation 13. Les *spikes* sont essentiellement situés au-dessus de 100 m de profondeur.

## 5.2. TESTS DIAGNOSTIQUES DE MBARI

Deux tests suggérés et mis en places à MBARI (Johnson *et al.*, 2014) sont appliqués pour vérifier la consistance de la mesure. Le spectre d'absorbance mesuré par le SUNA à 240 nm (*i.e.* la première longueur d'onde prise en compte pour le calcul de  $[\text{NO}_3^-]$ ) est ensuite utilisé pour vérifier la précision de la mesure. Si la valeur est supérieure à 1.1 le spectre d'absorbance mesurée n'est probablement pas dominé par les  $[\text{NO}_3^-]$ , et la valeur est considérée comme mauvaise. Dans ce cas précis, le calcul des  $[\text{NO}_3^-]$  en utilisant la gamme 217-240 nm peut ne pas être correct. Le plus souvent, cela est dû à une forte concentration en  $\text{HS}^-$  (le spectre d'absorbance de  $\text{HS}^-$  pouvant se chevaucher avec celui des nitrates, voir Figure 14). Un deuxième test diagnostique consiste à calculer l'erreur quadratique moyenne des résidus du spectre d'absorption prédit par rapport au spectre mesuré sur la gamme 217-240nm (Equation 11). Les mesures avec une erreur quadratique moyenne supérieure à 0.003 sont considérées comme mauvaises.

## 5.3. TEST REGIONAL SUR LES VALEURS DE $[\text{NO}_3^-]$

Finalement, chaque estimation de  $[\text{NO}_3^-]$  est comparée à une gamme de valeur acceptable ( $[\text{RangeMin RangeMax}]$ ), obtenue à chaque profondeur à partir de la valeur climatologique en profondeur, et en considérant 30% de variabilité autour de cette valeur (Equation 14 et 15).

$$\text{RangeMin} = \min \left( \text{Clim} \cdot (1 - 0.3), \max \left( -2, \frac{\text{Clim} \cdot (1 - 0.3) + 2}{1000 - 250} \cdot (P + 250) - 2 \right) \right) \quad (14)$$

$$\text{RangeMax} = \text{Clim} \cdot (1 + 0.3) \quad (15)$$

où *Clim* est la valeur climatologique à 1000m de profondeur, et *P* la pression. Pour plus de clarté, *RangeMin* et *RangeMax* sont représentés graphiquement (Figure 19).

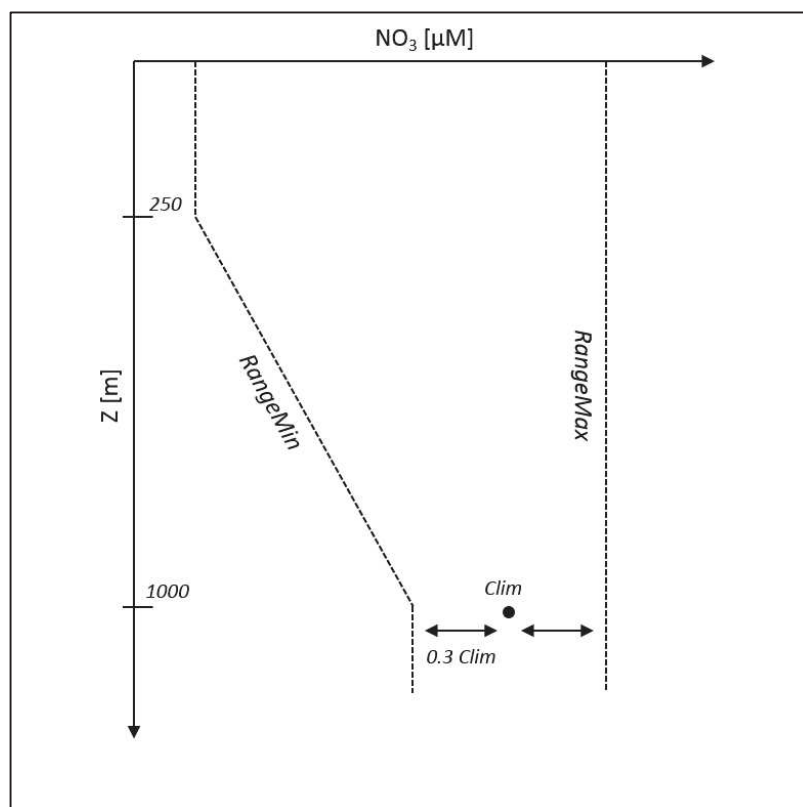


Figure 19 | Représentation schématique de RangeMin et RangeMax, obtenue à partir de la valeur climatologique à 1000m.

## 6. Synthèse

L'ensemble de la procédure présentée ci-dessus, et résumée dans la Figure 20, a été décrite dans le document E-AIMS (Euro-Argo Improvements for GMES Marine Service), et sert actuellement de base pour la rédaction d'un rapport sur le contrôle qualité des données  $[\text{NO}_3^-]$  au niveau des DACs (*Data Assembly Center*). Les procédures développées tiennent compte des standards du système Argo. En particulier, des méthodes spécifiques aux données en temps réel (RT, *real time*) et en temps différé (DM, *delayed mode*) ont été considérées. Un outil de visualisation développé en partenariat avec la société ACRI-he ([www.seasiderendezvous.eu](http://www.seasiderendezvous.eu)) permet de visualiser les différentes étapes de la chaîne de post- et prétraitements des données SUNA. D'un point de vue scientifique, ce travail a surtout permis d'obtenir des données fiables de  $[\text{NO}_3^-]$  et a rendu possible sa mesure autonome en Méditerranée (voir Annexe 3 pour une comparaison avec des profils  $[\text{NO}_3^-]$  mesurés par colorimétrie). Ces données sont exploitées dans le chapitre suivant.

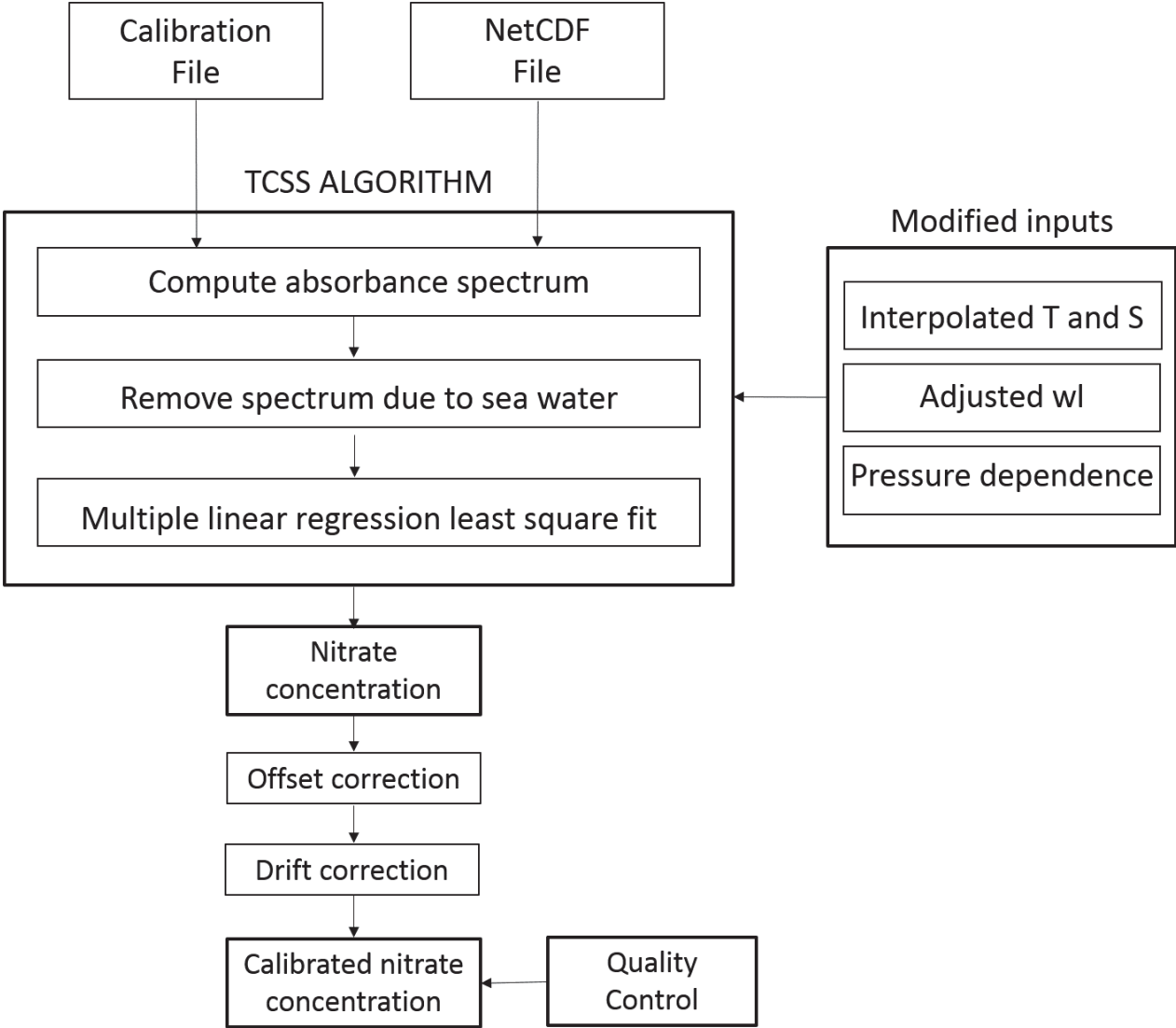


Figure 20 | *Flow chart* représentant la différente étape de calcul et de traitement des données SUNA.

# CHAPITRE V

## APPORT DES SERIES TEMPORELLES HAUTE FREQUENCE [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] EN MEDITERRANEE

### Résumé

Pour la première fois en Méditerranée, la variabilité temporelle des [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] a été étudiée à partir de données flotteurs calibrées. L'analyse des résultats à l'échelle saisonnière a confirmé la vision classique du bassin, obtenue jusqu'à présent principalement par télédétection, modélisation ou à une échelle climatologique. Globalement, les zones échantillonnées suivent une dynamique subtropicale, marquée par une faible saisonnalité (sous-bassins tyrrhénien, ionien et levantin), à l'exception de la Méditerranée nord-occidentale qui montre une forte augmentation de nitrate en surface et en hiver. Le rôle de la profondeur de la couche de mélange dans le contrôle des cycles saisonniers a été reconsidéré, et son importance modérée. Les données haute fréquence ont aussi permis d'étudier les processus intervenant sur des échelles de temps jusqu'à présent inexplorées ou presque. En Méditerranée nord-occidentale, les apports en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en surface par la mélange hivernal (qui se caractérise par une succession d'évènements) ont pu être quantifiés, et ont été estimés entre 0.6 et 0.8 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>. Il a aussi été montré que, dans le bassin est, la circulation à mésoéchelle jouait un rôle important sur la distribution verticale des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pouvant potentiellement apporter des nutriments au niveau du DCM.



## 1. Problématique et objectifs scientifiques

Après avoir abordé la question de la variabilité temporelle des stocks de nutriments à partir de méthodes classiques d'échantillonnage, ce chapitre réexamine la problématique à l'aide d'outils nouveaux : les flotteurs Bio-Argo équipés de capteurs optiques mesurant les  $[\text{NO}_3^-]$ . Ces mesures de nouvelle génération répondent à un réel manque de données *in situ* en Méditerranée (particulièrement dans le bassin est). Cependant, l'exploitation directe de ces données s'est avérée compliquée, et a nécessité un important travail de calibration/contrôle qualité (voir chapitre IV) qui a finalement permis d'obtenir un jeu de données fiable, et sans équivalent en Méditerranée. Dans ce chapitre, nous présentons les données acquises par 5 flotteurs qui ont été déployés en 2013 dans le cadre de l'EQUIPEX NAOS (Novel Argo Ocean Observing System, voir ci-dessous). Ces données haute résolution ont permis pour la première fois le suivi d'un cycle annuel complet, simultanément dans plusieurs zones de la Méditerranée (Méditerranée nord-occidentale, sous-bassins tyrrhénien, ionien, et levantin).

L'objectif principal du travail présenté dans ce chapitre est d'exploiter ces mesures et de compléter l'analyse faite aux chapitres II et III en élargissant l'étude à d'autres zones du bassin. Ces données ont aussi permis d'étudier les processus intervenant sur des petites échelles de temps, jusqu'alors inexplorées ou presque (e.g. approfondissement de la ML, mésoéchelle), et d'évaluer leur contribution. Les paragraphes qui suivent résument les principaux résultats obtenus, qui ont fait l'objet d'un article (article 3, actuellement en révision mineure dans *Journal of Geophysical Research*), dans laquelle ils sont discutés en détail. Ces travaux se basent sur les hypothèses suivantes :

- Les données acquises par les flotteurs peuvent être considérées comme eulériennes, et les transects flotteurs assimilés à des séries temporelles. Autrement dit, la variabilité induite par le déplacement du flotteur est supposée négligeable devant la variabilité temporelle, du moins à l'échelle saisonnière. Cette hypothèse est confortée par l'étude comparée des trajectoires des flotteurs et de l'extension géographique des bio-régions déterminées par (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009).
- Les séries temporelles réalisées par les flotteurs au sein d'une même bio-région sont supposées être caractéristiques de l'ensemble de la bio-région.

## 2. EQUIPEX NAOS

Le travail présenté dans ce chapitre fait partie intégrante de l'EQUIPEX NAOS (P.I. : P.Y Le Traon), qui résulte d'une coopération entre l'IFREMER, l'UPMC, le CNRS, le PRES UEB (UBO/IUEM), le SHOM et des partenaires privés (CLS, NKE). La vocation principale de NAOS est de renforcer la contribution française au réseau Bio-Argo (~ 65 flotteurs par an) par le déploiement de 10-15 flotteurs par an. Un total de 110 flotteurs de type Provor CTS4 (D'Ortenzio *et al.*, 2012; Xing *et al.*, 2011), équipés de capteurs bio-optiques sera à terme déployé dans trois régions pilotes : la Méditerranée, l'Arctique et l'Atlantique nord.

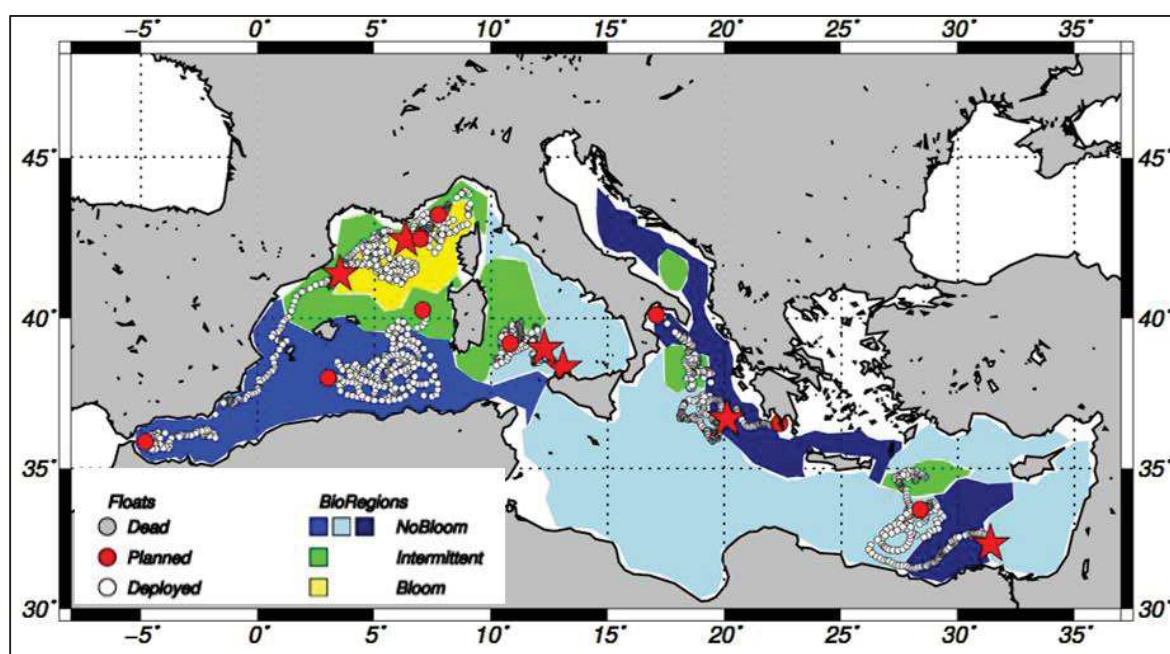


Figure 21 | Première vague de déploiement des flotteurs NAOS. Les étoiles indiquent les flotteurs équipés d'un capteur SUNA.

En Méditerranée, la stratégie de déploiement a été décidée par une communauté internationale, et de façon à couvrir l'ensemble des bio-régions. 33 flotteurs Bio-Argo ont été déployés au cours de deux vagues successives. Lors de la première vague de déploiement (2013-2014), 6 flotteurs ont été équipés d'un capteur SUNA (Figure 21). Parmi eux, 5 ont été déployés en 2013, et leur étude fait l'objet de ce chapitre. Concernant la deuxième vague de déploiement, qui a eu lieu en juillet 2015, l'ensemble des flotteurs a été équipé d'un capteur SUNA (soit 14 flotteurs).

### 3. Cycles saisonniers des $[\text{NO}_3^-]$ en Méditerranée

Pour la première fois, nous avons pu montrer la coexistence de différents régimes biogéochimiques en Méditerranée, à partir de données *in situ* de nutriments. La vision climatologique classique du fonctionnement du bassin est confirmée. La Méditerranée nord-occidentale se distingue des autres zones par une dynamique tempérée. En été la MLD est faible (typiquement <20 m) et la couche de surface appauvrie en  $[\text{NO}_3^-]$ . On observe ensuite un approfondissement progressif de la MLD à partir de septembre, qui atteint ses valeurs maximales en hiver (242 m le 4 février 2014). Durant cette période, la MLD s'enfonce plus profondément que la  $Z_{\text{NO}_3}$ , ce qui permet l'approvisionnement des couches de surface en nutriments ( $[\text{NO}_3^-]$  de l'ordre de 5-6  $\mu\text{M}$  entre décembre et février, en surface). Contrairement à la Méditerranée nord-occidentale, les transects flotteurs montrent que les autres zones échantillonnées (sous-bassins tyrrhénien, ionien et levantin) s'apparentent à un régime subtropical. Les cycles saisonniers de MLD y sont moins marqués (les valeurs maximales sont respectivement de 75, 82 et 124 m dans ces trois zones) et n'atteignent jamais la  $Z_{\text{NO}_3}$ . Sur la période 2013-2014, les données révèlent qu'aucun apport de  $[\text{NO}_3^-]$  en surface par approfondissement de la MLD n'a été enregistré.

S'il est communément admis que la MLD explique à elle seule une grande partie des cycles saisonniers (Gačić *et al.*, 2002; Lavigne *et al.*, 2013; Marty *et al.*, 2002), nos résultats ont fait apparaître que la  $Z_{\text{NO}_3}$  (profondeur et pente) jouait aussi un rôle très important (et comparable à celui de la MLD) dans la caractérisation des cycles saisonniers. En Méditerranée nord-occidentale, des valeurs de MLD relativement peu profondes ( $\sim 100$  m) sont capables d'apporter de grandes quantités de nutriments en surface, ce qui explique les fortes valeurs mesurées en l'absence de mélange profond. De même, dans le bassin est (sous-bassins ionien et levantin), même si les profondeurs des ML sont généralement plus faibles, les  $Z_{\text{NO}_3}$  sont aussi plus profondes et moins marquées. Ainsi, la probabilité d'observer une augmentation significative de  $[\text{NO}_3^-]$  en surface, même en présence de forts événements de mélange, est faible.

## 4. Modulation des cycles saisonniers par les processus haute fréquence

### 4.1. APPROFONDISSEMENT HIVERNAL DE LA COUCHE DE MELANGE EN MEDITERRANEE NORD-OCCIDENTALE

Les données acquises par les flotteurs montrent que les apports de  $[\text{NO}_3^-]$  observés en hiver, en Méditerranée nord-occidentale, sont marqués par une succession rapide d'évènements. Ces évènements, sont en grande partie liés à la dynamique temporelle de la MLD, et leur durée est de l'ordre de quelques jours, ce qui les rend pratiquement impossibles à échantillonner à partir des campagnes bateau. Grâce aux mesures haute fréquence, nous avons pu estimer ces apports, en supposant des concentrations homogènes dans la MLD (Equation 5 de l'article 3), et en tenant compte du fait que la MLD peut être sous-estimée par la fréquence d'échantillonnage (voir Annexe 4).

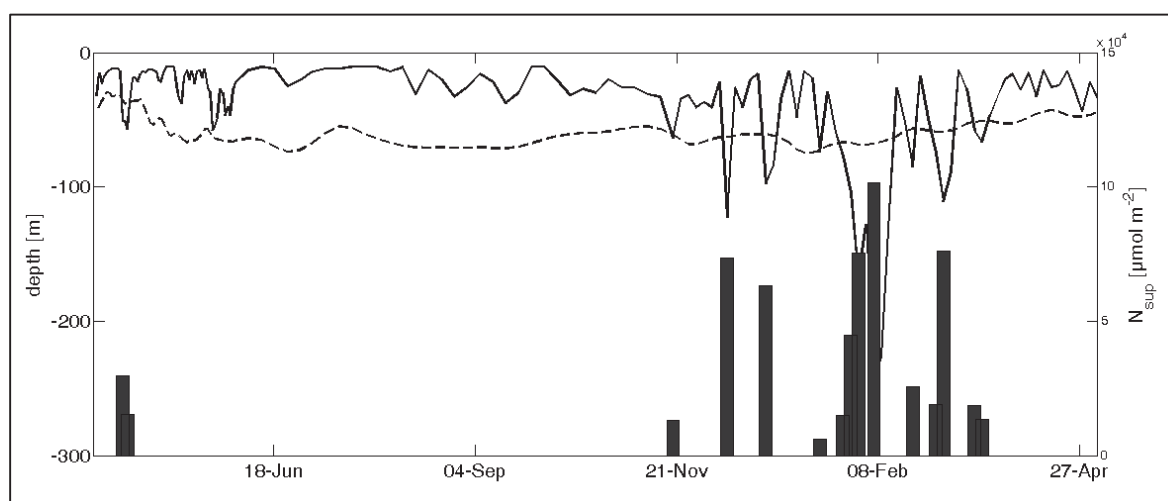


Figure 22 | Série-temporelle en Méditerranée nord-occidentale des apports en  $\text{NO}_3^-$  dans la couche euphotique (barre noire), et des positions de la couche euphotique (ligne pointillée) et de la MLD (ligne continue).

Nos résultats montrent que 60 à 70% de l'apport en  $\text{NO}_3^-$  à la zone euphotique se fait en hiver (entre décembre et février), le reste ayant lieu entre mars et mai (Figure 22). Les données de  $[\text{Chl-a}]$  indiquent que ces apports pourraient induire une augmentation du contenu intégré en Chl-a, et maintenir une biomasse élevée. La PN qui serait théoriquement soutenue par ces apports (en utilisant pour le rapport molaire C:N la valeur du modèle de Redfield) varie entre  $49$  et  $67 \text{ gC m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ , ce qui est dans la gamme typique de la zone (Severin *et al.*, 2014; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 1998).

*Sur la période 2012-2013, l'apport total en  $\text{NO}_3^-$  par approfondissement de la MLD est de l'ordre de  $0.6 \text{ à } 0.8 \cdot 10^6 \text{ mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ , et cet apport dépend fortement de la fréquence est du nombre d'événements.*

#### 4.2. LE ROLE DES STRUCTURES MESOECHELLE EN SUB-SURFACE DANS LE BASSIN EST

Contrairement à ce qui est observé en Méditerranée nord-occidentale, dans les sous-bassins ionien et levantin, les  $[\text{NO}_3^-]$  sont très variables dans les eaux intermédiaires et profondes sur des échelles de temps inférieures à la saison. Cette variabilité est en grande partie liée aux variations de profondeur des isopycnes, qui peuvent être très importantes dans le bassin est. L'analyse des profils de température et de salinité, ainsi que l'exploitation des mesures altimétriques d'anomalies de hauteur d'eau (SLA pour *Sea Level anomaly*) ont mis en évidence la présence de structures de mésoéchelle, susceptibles d'induire une telle variabilité.

Nos résultats confirment que ces structures sont un processus important dans le transport de nutriments en subsurface. En particulier, les tourbillons cycloniques, typiquement caractérisés par une élévation de la  $Z_{\text{NO}_3}$ , pourraient jouer un rôle important dans le contrôle de la PP dans le bassin est. Les données de  $[\text{Chl-a}]$  semblent en effet montrer qu'il est possible d'observer, par moments, des augmentations locales de biomasse, quand le stock profond de  $\text{NO}_3^-$  entre en contact avec le DCM. Cependant, sur ces échelles de temps, les interactions entre les champs de  $[\text{NO}_3^-]$  et de  $[\text{Chl-a}]$  apparaissent complexes.

## Article 3

Journal of Geophysical Research | 2015

### Seasonal variability of nutrient concentrations in the Mediterranean Sea: Contribution of Bio-Argo floats

# Seasonal variability of nutrient concentrations in the Mediterranean Sea: Contribution of Bio-Argo floats

Orens Pasqueron de Fommervault<sup>1,2,3</sup>, Fabrizio D'Ortenzio<sup>1,2</sup>, Antoine Mangin<sup>3</sup>, Romain Serra<sup>3</sup>, Christophe Migon<sup>1,2</sup>, Hervé Claustre<sup>1,2</sup>, Héloïse Lavigne<sup>4</sup>, Maurizio Ribera d'Alcal  <sup>5</sup>, Louis Prieur<sup>1,2</sup>, Vincent Taillandier<sup>1,2</sup>, Catherine Schmechtig<sup>1,2</sup>, Antoine Poteau<sup>1,2</sup>, Edouard Leymarie<sup>1,2</sup>, Aurélie Dufour<sup>1,2</sup>, Florent Besson<sup>1,2</sup> and Grigor Obolensky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche/mer, France

<sup>2</sup> CNRS, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F06230, Villefranche/mer, France

<sup>3</sup> ACRI-ST, Sophia-Antipolis, France

<sup>4</sup> Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale, Sgonico (OGS), Italy

<sup>5</sup> Stazione Zoologica Anton Dohrn, 80121, Naples, Italy

## Abstract

In 2013, as part of the French NAOS (Novel Argo Oceanic observing System) program, five profiling floats equipped with nitrate sensors (SUNA-V2) together with CTD and bio-optical sensors were deployed in the Mediterranean Sea. At present day, more than 500 profiles of physical and biological parameters were acquired, and significantly increased the number of available nitrate data in the Mediterranean Sea. Results obtained from floats confirm the general view of the basin, and the well-known west-to-east gradient of oligotrophy. At seasonal scale, the north western Mediterranean displays a clear temperate pattern sustained by both deep winter mixed layer and shallow nitracline. The other sampled areas follow a subtropical regime (nitracline depth and mixed layer depth are generally decoupled). Float data also permit to highlight the major contribution of high frequency processes in controlling the nitrate supply during winter in the north western Mediterranean Sea, and in altering the nitrate stock in subsurface in the eastern basin.



## 1. Introduction

The Mediterranean Sea (Med), which extends from 30°N to 45°N, is an elongated semi-enclosed basin, geographically positioned in the transition zone between temperate and sub-tropical environments. It is divided into two (western and eastern) sub-basins, linked via the shallow (~500 m-depth) Sicilian strait. Overall, according to the definition given by [Longhurst *et al.*, 1995], the Med is considered an oligotrophic province: it is a low nutrient concentration basin, and one of the largest nutrient-depleted areas in the world [Siokou-Frangou *et al.*, 2010; Sverdrup *et al.*, 1942]. Nutrient molar ratios in the basin display anomalous values, compared to those of other oceanic regions (see [Ribera d'Alcalà *et al.*, 2003] for a review).

Recent studies (e.g. [D'Ortenzio *et al.*, 2009; Lazzari *et al.*, 2012; Siokou-Frangou *et al.*, 2010; Pujo-Pay *et al.*, 2011]) have also evidenced the coexistence of different biogeochemical regimes. At climatological scale, a sub-tropical-like regime (characterized by very low biomass values and by a smoothed seasonality of physical dynamics) dominates almost the entire Med, while a temperate-like regime (with high value of spring biomass) is found in some specific areas (*i.e.* in the north western Med, the Southern Adriatic Sea, and the Rhodes gyre area [Bosc *et al.*, 2004; D'Ortenzio *et al.*, 2009; Gačić *et al.*, 2002; Ignatiades *et al.*, 2009; Lavigne *et al.*, 2013]).

The general nutrient depletion of the basin is consensual, and for the most related to the anti-estuarine circulation of the Med [Durrieu de Madron *et al.*, 2011]. The few nutrients available in the Atlantic surface inflow entering the Mediterranean Sea are consumed along the way to the eastern basin, and exported to intermediate and deep water [Crise *et al.*, 1999; Lazzari *et al.*, 2012]. This results in a negative nutrient budget at Gibraltar [Coste *et al.*, 1988; Crispi *et al.*, 2001], and in a west-to-east gradient of oligotrophy [Manca *et al.*, 2004; Moutin *et al.*, 2012; Pujo-Pay *et al.*, 2011]. Moreover, external sources (mainly atmospheric inputs) and organic forms are considered to be relevant to modify the available stock [Bartoli *et al.*, 2005; Violaki *et al.*, 2015]. The coexistence of temperate-like and sub-tropical-like is generally related to the geographical variability of the winter mixed layer depth (MLD) that induces or not the refueling of nutrients to the surface layer [D'Ortenzio *et al.*, 2014; Gačić *et al.*, 2002; Lavigne *et al.*, 2013].

Superimposed on this general low nutrient picture, several sporadic mechanisms, such as local mesoscale activity, may induce nutrient refueling to surface layers and then favor phytoplankton growth [Jenkins *et al.*, 2008; Krom *et al.*, 1992; Ledwell *et al.*, 2008]. In the Med, the presence of such structures was clearly evidenced from remote sensing [Hamad *et al.*, 2006; Larnicol *et al.*, 1995; Millot, 1991; Robinson *et al.*, 1991; Mkhinini *et al.*, 2014]. Nevertheless, characterized by short duration and sparse geographical occurrence, these structures are hardly detectable from *in situ* measurements, and their contributions to biogeochemical budgets are only obtained by modeling [Crise *et al.*, 1999; Crise *et al.*, 1998]. At basin scale, and except very few areas (where long term sampling stations exist [Marty *et al.*, 2002]), even seasonal/interannual variability is often poorly characterized, at least for the biogeochemical compartments ([Pasqueron de Fommervault *et al.*, 2015a]). The main cause of this lack of knowledge is the scarcity

of field data (notably when meteorological conditions are bad), which is particularly critical regarding nutrient concentrations. This prevents the accurate description of many processes often occurring at scales that are too small to be observable with usual sampling approaches.

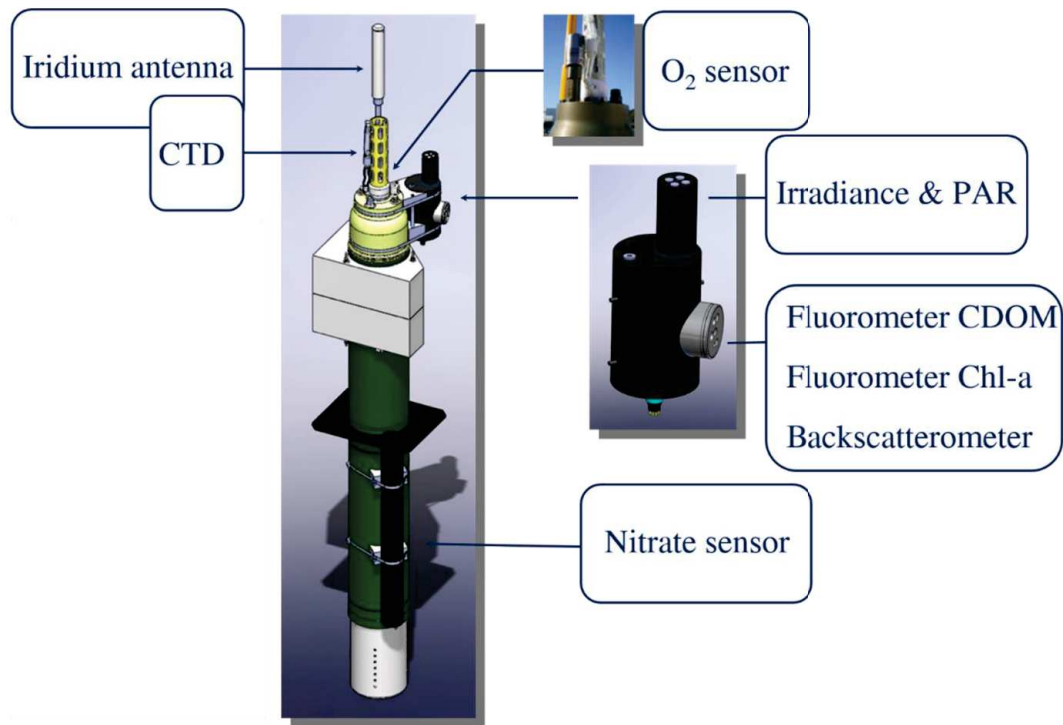


Figure 1 | Schematic representation of a PROVIO-V2 float equipped with bio-optical and nitrate sensors (SUNA V2).

Recently, the development of automatized platforms (gliders, buoys, profiling floats etc.) allowed the emergence of high frequency annual and multi-annual time-series, for physical [Bosse *et al.*, 2015; D'Ortenzio *et al.*, 2014; Johnson *et al.*, 2013; Ruiz *et al.*, 2012; Smith *et al.*, 2008], biological [Boss *et al.*, 2008; Johnson *et al.*, 2007; Niewiadomska *et al.*, 2008; Xing *et al.*, 2011] and chemical observations [Johnson *et al.*, 2010]. In the Med (more specifically in the north western Med), the first use of profiling floats with nitrate sensors was successful and demonstrated the great potentialities of the approach, even in the conditions as those of the basin (*i.e.* at the limits of the accuracy of the automatic sensors, see [D'Ortenzio *et al.*, 2014]). Following this first attempt, and with the aim to sample a larger area, twelve profiling floats embarking bio-optical sensors together with CTD (hereafter Bio-Argo, [Leymarie *et al.*, 2013], see Fig. 1) were deployed in the Med over the period April-July 2013, as part of the French NAOS program (<http://www.naos-equipex.fr/>). Five of them were equipped with nitrate sensors (SUNA-V2), and they were deployed in the north western Mediterranean basin (NW Med), the Tyrrhenian Sea (TYR), the Ionian Sea (ION), and the Levantine Sea (LEV), with the objective to sample contrasted trophic regimes and to characterize the west-to-east gradient of the basin.

In this paper, we focus on chemical data, which are restricted to nitrate concentrations (hereinafter referred to as  $[\text{NO}_3]$ ) since the autonomous measurement of other elements from profiling floats is not yet possible (although phosphate is generally considered the limiting factor in the Med [Krom *et al.*, 2010]). For the first time in the Med, we present high frequency  $[\text{NO}_3]$  time-series, using the NAOS Bio-Argo floats, in four different areas. Considering that  $[\text{NO}_3]$  floats profiles derive from an optical measurement, a significant effort was invested to calibrate those profiles, by modifying existing methods (for the most based on [Johnson *et al.*, 2014]). Therefore, in this study, we present data processing and quality control on the nitrate float data specifically developed for the Med. We particularly focus on the Mediterranean annual cycle of  $[\text{NO}_3]$ , related to density field, MLD dynamics and satellite (altimetry) data, and on its geographical differences. We discuss in more detail than previous studies, the links between physical dynamics at short time-scale and the  $[\text{NO}_3]$  temporal evolution. A comparison with existing historical database permitted also to evidence barely perceptible processes and to evaluate the role of interannual variability. Lastly, the response of phytoplankton to  $[\text{NO}_3]$  vertical distribution was investigated.

## 2. Data

### 2.1. AVISO SEA LEVEL ANOMALY

For the analysis of the large and mesoscale physical conditions, altimetry-derived maps of Sea Level Anomaly (SLA) produced by Ssalto/Duacs and distributed by AVISO, with support from CNES (<http://www.aviso.altimetry.fr/duacs>) were used. Data are gridded, and provided in Delayed Time with a spatial resolution of  $1/8^\circ$ . Note that the horizontal resolution is of the order of the internal deformation radius in the Med, meaning that only mesoscales structures with a radius larger than  $\sim 10\text{-}12$  km could be identified from this data [Mkhinini *et al.*, 2014].

### 2.2. NITRATE HISTORICAL DATABASE

The historical database consists of 5318 nitrate concentration profiles assembled for the whole Med over the 1961-2010 period. Data were obtained from the MEDAR-MEDATLAS [Maillard *et al.*, 2005], MATER [Maillard *et al.*, 2002] and SESAME (<http://www.sesame-ip.eu>) programs as well as from specific cruises, and compiled by [Lavezza *et al.*, 2011]. The resulting dataset is an inventory of several cruises, operators, methods, etc., and reveals a strong heterogeneity. The quality control procedure described by [Lavigne *et al.*, 2013] was applied to remove spikes, outliers and incomplete profiles (less than 5 valid data points). To our knowledge, the dataset is the most complete for the Med, but in spite of the high number of available profiles (2564 after the quality control procedure) large areas of the basin are undersampled and the temporal resolution remains quite low.

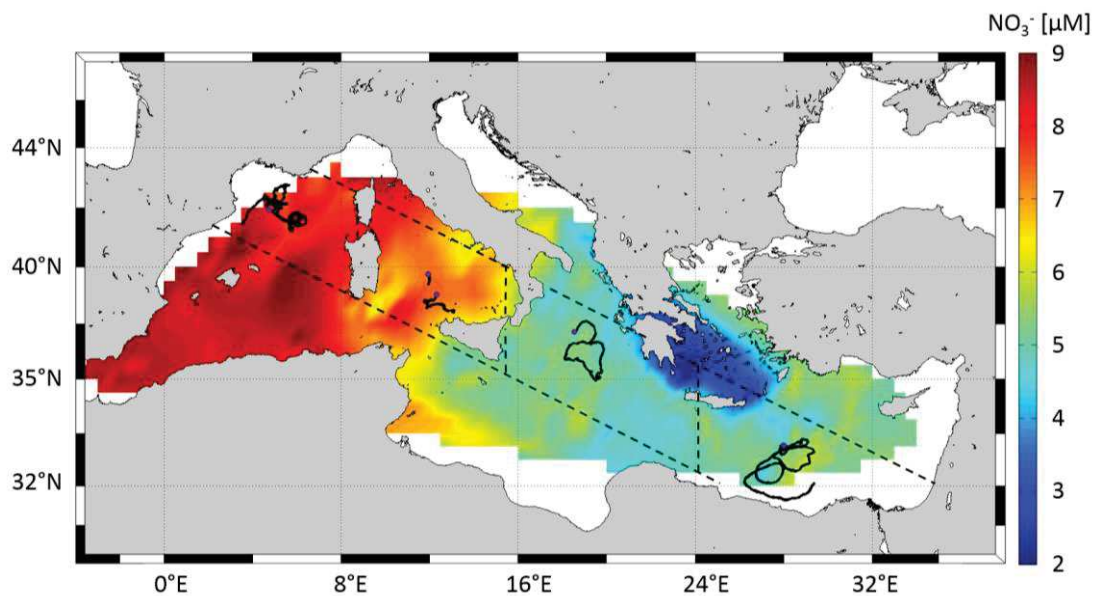


Figure 2 | Map of deep nitrate concentrations (average values below 800 m-depth) in the Med. Data are interpolated using a triangle-based cubic method. Black lines represent float trajectories, and dashed lines limit the four areas considered for seasonal analysis (NW Med, TYR, LEV and ION).

Surface nitrate concentrations  $[NO_3]_{surf}$  and nitrate concentrations at depth  $[NO_3]_{deep}$  were calculated as the mean value in the 0-30 and 900-1100 m-depth layers, respectively. The dataset was then split in four geographic areas along a 4° latitude width transect, supposed to be representative of the bioregions (*sensu* [D'Ortenzio *et al.*, 2009]) where floats were deployed (*i.e.* NW Med, TYR, LEV and ION, see dashed lines on Fig. 2).

### 2.3. FLOATS DATABASE

The float database is composed of 5 time-series obtained by 5 Bio-Argo floats deployed in the Med and equipped with SUNA sensors (PROVBIO-V2). The PROVBIO-V2 is based on the PROVOR CTS4 profiling float (<http://www.nke-instrumentation.fr/>). The float is equipped with chlorophyll (Chl) and colored dissolved organic matter fluorometers, optical backscattering coefficient, photosynthetically available radiation sensors, and three wavelength irradiance radiometers. It is additionally equipped with Iridium telemetry, allowing a double way communication and then the capability to modify sampling strategy during the mission. The nitrate sensor was externally clamped to the float suitcase around 1.5 m below the CTD intake (Fig. 1).

As an Argo float, Bio-Argo floats spent most of the time at depth (*i.e.* 1000 m for the Med floats), starting a profile at a given temporal resolution, and transmitting data at the end of the profiling phase (*i.e.* at surface). Temporal sampling for the Med floats was initially fixed to 5 days, to be increased up to a daily resolution during specific periods (*i.e.* winter-to-spring transition). As part of the general deployment strategy of the NAOS Bio-Argo floats in the Med, which was driven by the existing Med bioregionalization ([D'Ortenzio *et al.*, 2009], see also the NAOS roadmap for the Med,

<http://goo.gl/kUIVWc>), the deployment plan for the NO<sub>3</sub> floats was specifically driven by the requirement to cover the west-to-east gradient of decreasing [NO<sub>3</sub>]. One float (lovbio017b) was deployed in the NW Med on April 2013 and its position was relatively stable during the whole mission for almost a year (145 profiles). In the TYR, the float lovbio042c was deployed in June 2013, although after 9 profiles it experienced severe technical issues, and it was recovered and replaced by the lovbio039b in July 2013. However, after 59 profiles, also the lovbio039b failed. The two TYR time-series were then assembled and considered as a single series. However, the resulting time-series did not complete an annual cycle. The lovbio016c and the lovbio018c were respectively launched in the ION and the LEV in May 2013. At present day (June 2015), they are still operational. An overview of practical information about float missions is given in Table 1, and float trajectories can be viewed on Fig. 2.

Table 1 | Overview of practical informations about float mission.

<i>Float</i>	<i>Location</i>	<i>First profile</i>	<i>Profile number</i>	<i>Last profile</i>	<i>Current state</i>
<i>Lovbio017b</i>	NW Med	04-09-2013	145	05-04-2014	Dead
<i>Lovbio042c</i>	TYR	06-16-2013	009	07-07-2013	Dead
<i>Lovbio039b</i>	TYR	07-23-2013	059	03-27-2014	Dead
<i>Lovbio016c</i>	ION	05-26-2013	130	01-02-2014	Operational
<i>Lovbio018c</i>	LEV	05-16-2013	146	05-21-2014	Operational

[NO<sub>3</sub>] estimations were performed from 0 to 1000 m-depth (about 10 m-resolution in the 0-250 m layer, and 30 m in the remaining range). [NO<sub>3</sub>] estimations (values computed by the SUNA software in real-time, see below), as well as raw data (*i.e.* absorbance spectrum from 217 to 250 nm) were transmitted. Specific calibration and quality control procedures were performed, which are developed in section 3. Overall, floats collected 489 [NO<sub>3</sub>] profiles over the years 2013-2014, and, compared to the historical database, the resulting database is very homogenous, although limited to a restricted period and to specific areas. Temperature, salinity and fluorescence profiles were also collected, through a higher vertical resolution. For temperature and salinity, the sampling rate was about 1 m in the 0-100 m layer and 10 m at depth, and for fluorescence it was around 1 m from 0 to 250 m and 5 m below. Argo and Bio-Argo real-time quality control procedures were then applied [Schmechtig *et al.*, 2014; Wong *et al.*, 2014], and fluorescence data were converted into [Chl] according to the protocol of [Lavigne *et al.*, 2012].

### 3. Nitrate sensor calibration and quality control

#### 3.1. NITRATE SENSOR CALIBRATION

The SUNA sensor has been developed for the direct determination of [NO<sub>3</sub>], by deconvoluting the measured light absorption at ultraviolet wavelengths with a dedicated algorithm [D'Ortenzio *et al.*, 2012; Johnson *et al.*, 2002; Johnson *et al.*, 2010;



[Johnson *et al.*, 2013]. Recently, an improved algorithm (the Temperature Compensated Salinity Subtracted, TCSS) has been developed to account for the temperature dependence of bromide spectra and its influence on the ultraviolet deconvolution [Sakamoto *et al.*, 2009]. In the Med, the TCSS algorithm required slight modifications, for the most related to the extremely high values of temperature observed and to the requirement to increase accuracy in an environment of very low  $[\text{NO}_3]$ . The observed biases (described further) were detected on the whole float database, and more specifically evidenced, when direct comparisons with available  $[\text{NO}_3]$  profiles obtained by colorimetric measurements were carried out (*i.e.* at the lovbio017b and lovbio042c deployments). Corrections were then initially determined on the lovbio017b and lovbio042c floats, to be further applied to the whole database.

A bias in  $[\text{NO}_3]$  was observed when temperature was higher than 20°C (see chapter IV). The bias, which is related to the specific optical characteristics of each sensor, was corrected by modifying the wavelength offset ( $wl$ ) used in the TCSS algorithm [Sakamoto *et al.*, 2009; Johnson, 2014]. Spikes or aberrant values were also detected on the vertical profiles of  $[\text{NO}_3]$ , in particular when layers with strong temperature and salinity gradients were sampled. The distance on the float between the position of the CTD and the SUNA sensors (about 1.5 m) is likely the origin of this error, as temperature and salinity measurements used by the TCSS algorithm were not relative to the water portion sampled by the SUNA. The bias was then corrected by using, in the TCSS algorithm, temperature and salinity values obtained interpolating linearly the CTD profile at the depth of the SUNA. Another error was detected by comparison with climatological values, with a TCSS overestimation up to 60% at 1000 m-depth. Although a natural variability was always possible, the lack of any pressure correction terms in the spectral model of the TCSS algorithm was considered the primary source of this error. The pressure effect, again, could be particularly significant (and thus, observable) in the Med, where  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$  concentrations are strongly lower than those measured in other environments (see for example [Johnson *et al.*, 2013]). A pressure dependence of bromide spectra was suspected, and an empirical additional correction was applied to the extinction coefficient of seawater (Equation 1):

$$ESW_{(\lambda, T_{is}, P)} = ESW_{(\lambda, T_{is})} \cdot \left(1 - f \cdot \frac{P}{1000}\right) \quad (1)$$

where  $ESW_{(\lambda, T_{is}, P)}$  is the modified extinction coefficient of seawater corrected to *in situ* pressure,  $ESW_{(\lambda, T_{is})}$  is the extinction coefficient of seawater given by [Sakamoto *et al.*, 2009],  $P$  is the pressure, and  $f$  the correction factor that corresponds to 2% per 1000 dbar. This latter value was derived considering the lovbio017b and lovbio042c deployment profiles (to impose match with colorimetric values at depth) and also by a dedicated test in the Villefranche-sur-Mer Bay (detailed in chapter IV).

Finally, the SUNA sensor could be affected by an instrumental drift when long-term missions are performed (see [Johnson *et al.*, 2013]). The correction method proposed by [Johnson *et al.*, 2013] has been here slightly adapted to the specific Med conditions.

The long-term drift was initially determined from the slope of a linear regression of  $[\text{NO}_3]$  at depth (average value between 800 m and 1000 m-depth) *versus* cycle number. Offsets were then calculated by comparison with climatological values in summer (*i.e.* when  $[\text{NO}_3]$  is supposed to be exhausted in surface). The calibration coefficients for the whole database are given in Table 2.

Table 2 | Calibration coefficient for nitrate concentration profiles.

<i>float</i>	<i>wl</i> [m <sup>-1</sup> ]	<i>offset</i> [μmol l <sup>-1</sup> ]	<i>drift</i> [μmol l <sup>-1</sup> profil <sup>-1</sup> ]
<i>Lovbio017b</i>	208.0	+0.3	0.0104
<i>Lovbio042c</i>	210.0	-3.9	0.0138
<i>Lovbio039b</i>	208.0	-0.7	0.0195
<i>Lovbio016c</i>	209.0	-0.5	-0.0140
<i>Lovbio018c</i>	208.5	-1.1	0.0145

### 3.2. QUALITY CONTROL

For  $[\text{NO}_3]$  profiles, a specific quality control was developed. All the data points acquired in surface, *i.e.* when the pressure measured by the CTD was negative, were discarded (23 points). A test for spike was then applied using three  $[\text{NO}_3]$  consecutive measurements. The product ( $P_N$ ) of two consecutive slopes was computed and compared to a threshold values. (Equation 2).

$$P_N = \frac{[\text{NO}_3]_{P_i} - [\text{NO}_3]_{P_{i-1}}}{P_i - P_{i-1}} \cdot \frac{[\text{NO}_3]_{P_{i+1}} - [\text{NO}_3]_{P_i}}{P_i - P_{i+1}} \quad (2)$$

where  $P$  is the pressure,  $[\text{NO}_3]_{P_i}$  the nitrate measurement being tested as a spike and  $[\text{NO}_3]_{P_{i-1}}$  and  $[\text{NO}_3]_{P_{i+1}}$  the values immediately above and below, respectively.  $[\text{NO}_3]_{P_i}$  was flagged when  $P_N$  was lower than -0.008 (determined from visual inspection), meaning that a steep inversion of the slope exists (*i.e.* low  $P_N$  value). Data that failed the test were flagged as spikes, (*i.e.* bad data) and removed from the dataset. Because spike might be sometimes caused by several points, the test was reiterated until no additional bad data were identified. A total of 583 points were removed, essentially above 100 m-depth.

Two diagnostic tests were then applied to check measurement accuracy [Johnson, 2014]. In the first one, the absorbance of the *in situ* spectrum at the first wavelength greater than 240nm was computed. If this value was higher than 1.1, the data point was discarded. The rationale of the test is that the measured absorbance spectrum is not necessarily dominated by  $[\text{NO}_3]$  (due, for example, to elevated bisulfide concentration, [Johnson *et al.*, 2002; Ogura *et al.*, 1966]), and the application of the TCSS algorithm concentration, using the 217-240nm range, may not be correct. In the second diagnostic test, the root mean square error of the residuals of the predicted absorbance spectrum from the measured spectrum over the range 217-240nm is calculated. Data



points exhibiting a root mean square error greater than 0.003 were discarded. Finally, a regional test range was applied by comparing the obtained concentrations to a minimal and a maximal acceptable value (RangeMin, RangeMax respectively). At each depth, and over a one-degree grid encompassing the whole Med, the RangeMin and RangeMax values were obtained from annual climatologies by applying (Equations 3 and 4).

$$RangeMax = Clim . (1 + 0.3) \quad (3)$$

$$RangeMin = \min \left( Clim . (1 - 0.3), \max \left( -2, \frac{Clim . (1 - 0.3) + 2}{1000 - 250} . (P + 250) - 2 \right) \right) \quad (4)$$

where *Clim* is the climatological value calculated as the mean in a one-degree latitude longitude grid in the depth range 900-1100 m, and *P* is the pressure (see chapter IV for graphical representation). From the above, more or less 30% variability is accepted around the deep value. The quality control removed 2.5% of the total dataset.

### 3.3. DETECTION LIMIT

The limit of detection given by the manufacturer is  $\sim 2 \mu\text{M}$  (<http://satlantic.com/node/355>), and it is determined as 3 times the standard deviation of the blank  $[\text{NO}_3]$ . A precise quantification of the measurement accuracy, after the procedure presented above, is difficult because reference measurements from bottle samples are too scarce. However, consistently to the manufacturer procedure, we calculated 3 times the standard deviation of a subset of data containing only surface measurements (0-30 m) from May to October, when  $[\text{NO}_3]$  values are theoretically  $0 \mu\text{M}$  in surface [Lavigne et al., 2013]. Using an important number of data points (1153), we obtained a detection limit of  $\sim 1 \mu\text{M}$ . Thus, it can be argued that the calibration procedures improved the accuracy given by the manufacturer by a factor of 2.

## 4. Results

### 4.1. CLIMATOLOGICAL NITRATE CONCENTRATIONS AT BASIN SCALE

The spatial distribution of  $[\text{NO}_3]$  at 1000 m depth ( $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$ ) obtained from the historical database confirms most of the previous findings on the Med  $[\text{NO}_3]$  field. The more relevant feature is the well-known west-east gradient of decreasing concentrations [Manca et al., 2004; Moutin et al., 2012; Pujo-Pay et al., 2011]. Mean concentration at 1000 m depth is  $8.1 \pm 0.7 \mu\text{M}$  in the western basin and  $5.0 \pm 0.7 \mu\text{M}$  in the eastern basin.  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$  values are particularly low in the Aegean Sea (north of the Cretan island) with concentrations under  $4 \mu\text{M}$ . The seasonal variability was studied in the four selected areas (NW Med, TYR, ION and LEV Fig. 2), by calculating monthly climatological values of  $[\text{NO}_3]$  (averaging values regardless of the year) at both surface

(in the 0-30 m layer,  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ , Fig. 3a) and depth (900-1100 m layer,  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$ , Fig. 3b). Data from the Aegean Sea were discarded to prevent any artifactual bias related to this area.

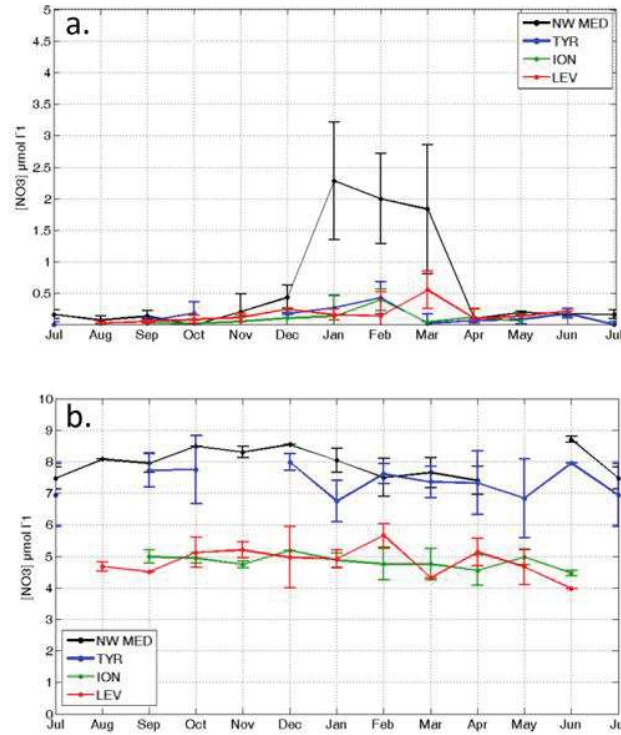


Figure 3 | Composite times-series of  $[\text{NO}_3]$  calculated from the historical database in surface (a) and at depth (b). The error bar is computed as two times the standard deviation.

In the NW Med,  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$  are almost constant over time even if summer/fall concentrations are slightly higher than during winter/spring. On the other hand, seasonality is observed in surface.  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  increase is observed in November/December (Fig. 3a), with 18 and 29% of the available profiles exceeding 0.5  $\mu\text{M}$ , respectively, Table 3). At the surface, maximum values are retrieved in January, and concentrations remain high in February and March (2  $\mu\text{M}$  on average, and 15% of the profiles exceeding 4  $\mu\text{M}$  in surface), to fall down in April and for the rest of the year ( $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  always under 0.5  $\mu\text{M}$ ). The variability (*i.e.* error bars around mean values) is generally low, except from November to March, indicating an important variability in the measured  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  during this period. A similar pattern (*i.e.*  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  increase in winter-early spring and  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}} \sim 0 \mu\text{M}$  otherwise) is also observed in the other regions, although with slight differences in the timing, the duration and even more the intensity of the increase. In the TYR and ION, median values of  $[\text{NO}_3]$  slightly increase at surface during January and February, which suggests that limited inputs can be observed, depending on the year. Indeed, 15% (January) and 33% (February) of the surface data exceed 0.5  $\mu\text{M}$  for the TYR, and 30% of the data (both January and February) in the ION (Table 3). In the LEV, the increase in surface is delayed of 1 month:

values greater than 0.5  $\mu\text{M}$  are observed in February and March (14 and 66%, respectively). With the exception of these periods (January/February for TYR and ION, February/March for the LEV), the percentage of  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  values exceeding 0.5  $\mu\text{M}$  is 0% during the rest of the year. Again,  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$  are generally constant over time (even slightly decreasing in winter/spring period in the TYR, as for the NW Med), but the dispersion of data hides any clear seasonal pattern.

Table 3: Number of nitrate concentration profiles in the database for each zone (NW Med, TYR, ION and LEV) and each month, and proportion of profiles with non-nil nitrate concentration in surface.

	<i>NW Med</i>		<i>TYR</i>		<i>ION</i>		<i>LEV</i>	
	$[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ >0.5 $\mu\text{M}$	Available profiles	$[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ >0.5 $\mu\text{M}$	Available profiles	$[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ >0.5 $\mu\text{M}$	Available profiles	$[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ >0.5 $\mu\text{M}$	Available profiles
JAN	94%	18	15%	13	26%	34	0%	3
FEB	100%	13	33%	3	33%	3	14%	7
MAR	97%	33	0%	4	0%	1	66%	3
APR	0%	5	0%	5	0%	24	0%	17
MAY	0%	7	0%	19	0%	38	0%	1
JUN	0%	3	0%	11	-	0	0%	1
JUL	0%	3	0%	5	-	0	-	0
AUG	0%	8	-	0	-	0	0%	3
SEP	0%	36	0%	26	0%	14	0%	2
OCT	0%	10	5%	54	0%	9	0%	30
NOV	18%	11	-	0	0%	14	0%	9
DEC	29%	7	0%	7	0%	2	0%	1

The first depth of the isocline 1  $\mu\text{M}$  was also calculated, and considered as a proxy of the nitracline depth ( $Z_{\text{NO}_3}$ ) [Lavigne et al., 2013; Van Wambeke et al., 2009]. The choice of the threshold value is rather arbitrary, but in accordance with the detection limit ( $\sim 1 \mu\text{M}$ ). Thus, in the following,  $Z_{\text{NO}_3}$  is assumed to separate upper nitrate-depleted waters from lower nitrate-rich waters. The observed west-to-east gradient in the  $[\text{NO}_3]_{\text{deep}}$  distribution is logically reflected in the summer  $Z_{\text{NO}_3}$  (calculated from May to September, Fig. 4a).  $Z_{\text{NO}_3}$  median values are relatively constant around 60-80 m in the western basin ( $0^\circ$ - $13^\circ\text{E}$ ), to sharply increase (around 150 m) in the eastern basin, with the absolute maximum observed in the easternmost regions of the basin ( $> 25^\circ\text{E}$ ). The maximum variability in the nitracline depth is observed in the Ionian Basin (between  $15$ - $20^\circ$  latitude), keeping in mind that the number of observations is very low. The shape of the  $[\text{NO}_3]$  gradient, is also pertinent to characterize the nitracline [Omand et al., 2015]. Thus, the slope of the nitracline (see legend of Fig. 4 for definition) was also computed, and, not surprisingly, we observed a weakening of the gradient from west-to-east, by a factor of 10.

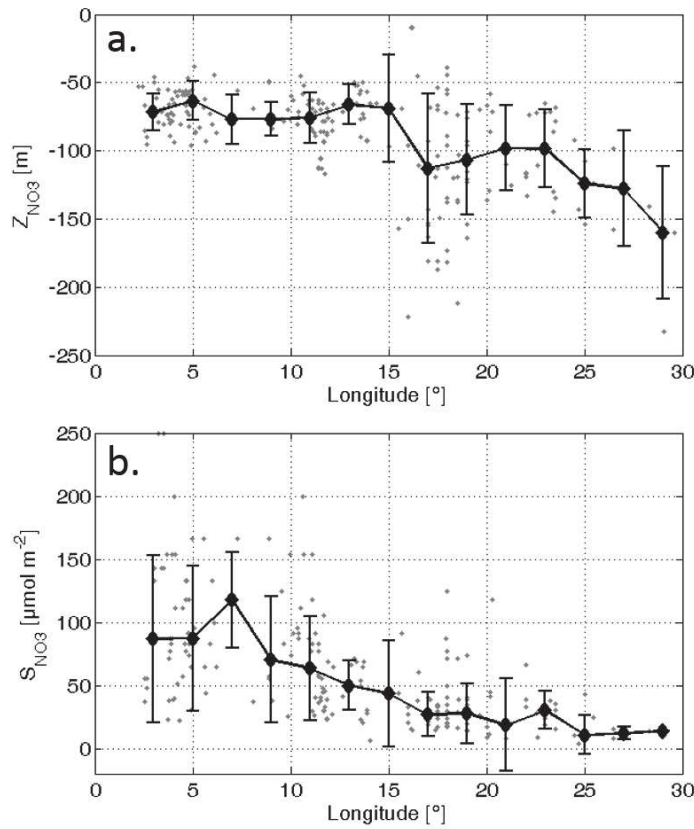


Figure 4 | Climatological summer (a) nitracline depth ( $Z_{NO_3}$ ) and (b) nitracline slope, plotted as a function of the longitude. Grey points figure all the available observations, black circles the median values in  $2^\circ$  longitude boxes, and error bars are determined from the standard deviation (2 standard deviation length). The nitracline slope was evaluated as the vertical  $[NO_3]$  gradient between the isocline  $1 \mu\text{M}$  and the isocline  $3 \mu\text{M}$ .

## 4.2. THE $[NO_3]$ FIELD AT HIGH TEMPORAL RESOLUTION: 2013-2014 PERIOD

### 4.2.1. The north western Mediterranean Sea: lovbio017b

From June to August 2013, the MLD (calculated using a  $0.03 \text{ kg m}^{-3}$  density criterion [D'Ortenzio *et al.*, 2005; de Boyer Montégut *et al.*, 2004]), observed by the float in the NW Med was permanently shallow (MLD  $\sim 19 \text{ m}$ , Table 4). Surface water was totally nitrate-depleted over about 60 m-depth, with a  $[NO_3]_{\text{surf}}$  under the detection limit (Fig. 5a and 6a). Later, from September to November 2013, the mixed layer progressively deepened and the  $Z_{NO_3}$  decreased concomitantly to be around 40 m in November 2013. During this period, an isopycnal uplift was also observed, and the deep nitrate reservoir was found closer to the surface (although  $[NO_3]_{\text{surf}}$  are maintained permanently low).

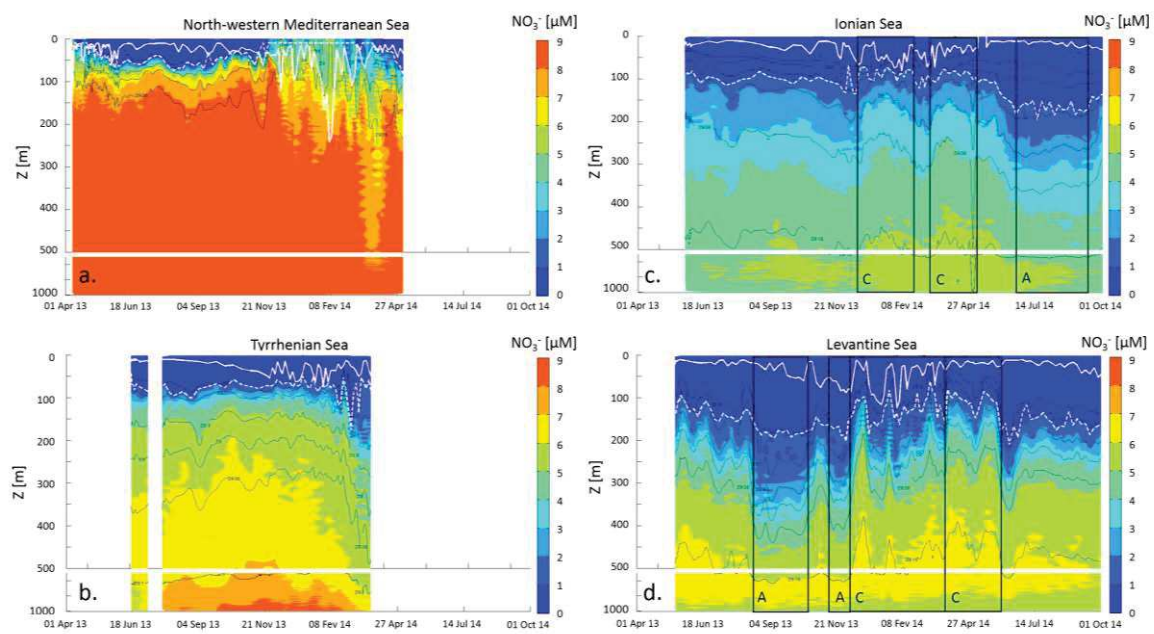


Figure 5:  $[\text{NO}_3]$  float transects in: (a) the NW Med, (b) TYR, (c) ION, and (d) LEV. Data are interpolated onto a regular grid (1 day  $\times$  1 m) with a triangle-based cubic interpolation. Contour plots of density anomalies (28.5 28.7 28.9 29.0 29.06 29.12 29.16, black line), mixed layer depth (solid white line) and nitracline depth (dashed white line) are superimposed. Anticyclonic and cyclonic structures that are discussed in the text are indicated by letters A and C, respectively.

Conditions dramatically changed in December, when an intense increase of the  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  was observed. Surface concentrations were approximately 5-6  $\mu\text{M}$ , decreasing only in late February 2013 (Fig. 5a and 6a). During the same period (December-February), a succession of mixed layer deepening events was also observed, at a time-scale shorter than a month. The mixed layer extended constantly deeper than the  $Z_{\text{NO}_3}$ , as the latter was permanently observed at surface. The MLD reached an annual maximum value of 242 m on the 4<sup>th</sup> of February 2014. In March-April, the mixed layer progressively shallows, although deepening events still occurred.  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  was concomitantly decreasing, and a sharp deepening of the  $Z_{\text{NO}_3}$  was observed, punctuated, however, by events of MLD deepening that, again, reached the  $Z_{\text{NO}_3}$ . If seasonal and short time-scale  $[\text{NO}_3]$  values were highly variable at surface,  $[\text{NO}_3]$  at depth was stable all along the time-series. Below 500 m-depth (Fig. 5a and 6b),  $[\text{NO}_3]$  was permanently stable around ( $\sim$  8.6  $\mu\text{M}$ ) for most of the time-series. At sub-surface layers (150-500 m), and despite mixing events that modified episodically the concentrations,  $[\text{NO}_3]$  field was also constant and with values practically equal to those measured at depth ( $\sim$  8.2  $\mu\text{M}$ ).

Table 4 | Seasonal characteristics of float transects. Column (1): mean value of the MLD, column (2): maximum value of the MLD, column (3): mean value of  $Z_{NO_3}$ .

		$MLD_{mean} [m]$	$MLD_{max} [m]$	$Z_{NO_3 mean} [m]$
NW Med	Jun-Aug	$19 \pm 10$	47	$57 \pm 10$
	Sep-Nov	$29 \pm 12$	64	$40 \pm 18$
	Dec-Feb	$70 \pm 60$	242	$0 \pm 0$
	Mar-May	$29 \pm 22$	124	$30 \pm 19$
TYR	Jun-Aug	$12 \pm 1$	16	$84 \pm 10$
	Sep-Nov	$32 \pm 13$	55	$73 \pm 6$
	Dec-Feb	$38 \pm 17$	75	$74 \pm 18$
	Mar-May	$34 \pm 14$	51	$90 \pm 40$
ION	Jun-Aug	$16 \pm 4$	26	$138 \pm 35$
	Sep-Nov	$31 \pm 10$	54	$131 \pm 25$
	Dec-Feb	$45 \pm 18$	82	$100 \pm 23$
	Mar-May	$31 \pm 16$	74	$93 \pm 10$
LEV	Jun-Aug	$19 \pm 6$	35	$151 \pm 23$
	Sep-Nov	$49 \pm 18$	85	$171 \pm 13$
	Dec-Feb	$65 \pm 35$	124	$145 \pm 32$
	Mar-May	$22 \pm 12$	72	$110 \pm 22$

#### 4.2.2. The Tyrrhenian Sea: lovbio039b and lovbio042c

Covering only the summer-to-winter transition in 2013-2014, the time-series acquired in the TYR is the shortest among these of the Mediterranean Bio-Argo floats. From June to August, a thin and stable MLD was observed (Fig. 5b and Table 4), and  $Z_{NO_3}$  was shallow, around 80 m-depth. From September to November, MLD progressively extended, from 10 to 55 m, and the vertical distance between  $Z_{NO_3}$  and MLD decreased (as  $Z_{NO_3}$  was constant). Later, from December to February, the mixed layer was still deepening, although episodic events of stratification occurred, as shown by the shallow MLD mean value (38 m). During this period, the maximum observed MLD (75 m) was close to the depth of  $Z_{NO_3}$ . The two interfaces (MLD and  $Z_{NO_3}$ ) were then very close, though never crossing, during the whole period November-February. As a consequence, the deep  $NO_3$  stock was never reached by mixing processes, neither occasionally, and surface waters exhibit very low and constant  $[NO_3]_{surf}$  values ( $[NO_3]_{surf} < \text{detection limit}$ ). At sub-surface layers (100-300 m) and, more generally, below the  $Z_{NO_3}$ ,  $[NO_3]$  is temporally constant, until early March. Then, the float approached coasts, which generated a general isopycnal deepening, and  $[NO_3]$  at depth shifted from 8 to less than 7  $\mu M$ .



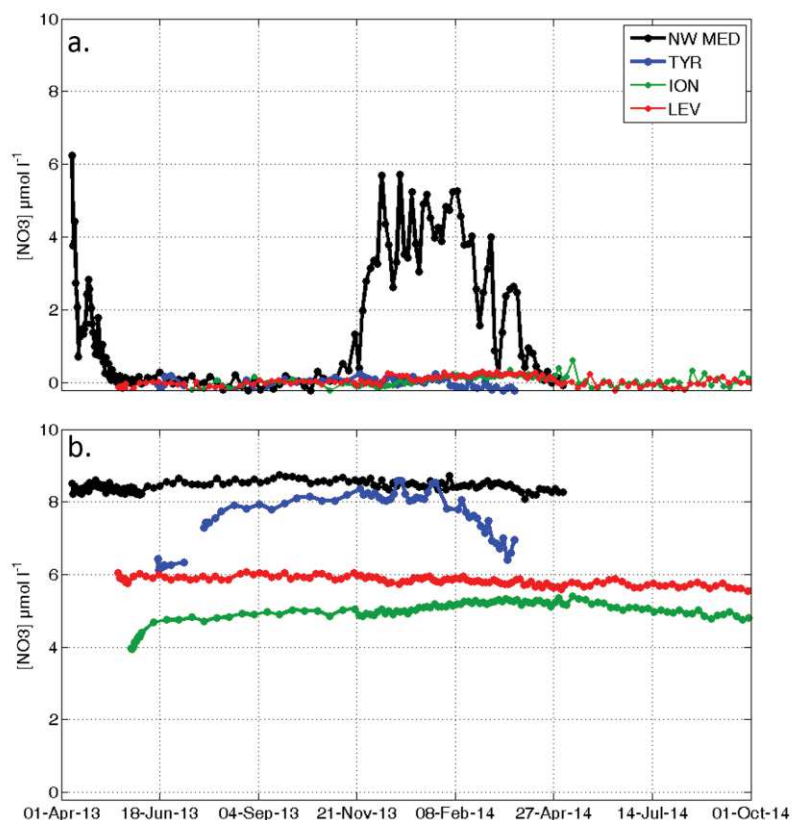


Figure 6 |  $[NO_3]$  float times-series in: (a) surface layer (0-30 m) and (b) at depth (900-1100 m).

#### 4.2.3. The Ionian Sea: lovbio016c

The lovbio016c float deployed in the ION basin observed a shallow MLD all along the considered year (Fig. 5c). From June to November 2013, the very low MLD was paralleled by a deep  $Z_{NO_3}$ , located around 130-140 m-depth (Table 4).  $[NO_3]_{surf}$  was also very low (under the estimated detection limit, Fig. 6a). From late November 2013, the MLD evolution became more chaotic: it extended regularly (with a maximum value, of 82 m, Table 4), although events of shallow MLD were observed. During this period,  $Z_{NO_3}$  was relatively stable ( $Z_{NO_3}$  mean value around 100 m over the November-February period, Table 4) and close to MLD, although the two interfaces remained separated. No increase in  $[NO_3]_{surf}$  was observed ( $[NO_3]_{surf}$  still under detection limit). Two episodes were detected: the first one occurring in late November, and the second in late January. In both cases, sub-surface  $[NO_3]$  increased, to be higher than 4  $\mu M$  at 300 m-depth. In April, the MLD progressively decreased, to stabilize during the rest of the time-series (summer 2014). In May 2014, however, another change in the characteristics of the water columns was observed, clearly identified by the deepening of the isopycnals and of the  $Z_{NO_3}$  depth. Stable values were again observed in October (and in November/December, not shown), when the float escaped from this third structure.

All along the time-series,  $[NO_3]_{surf}$  were low, and their distribution over the 50 first meters was relatively unaffected by the seasonal (atmospherically driven) forcing. On the other hand, the main variations were all observed in the sub-surface layers.



#### 4.2.4. The Levantine Sea: lovbio018c

During summer 2013 (June-August), the lovbio018c float, deployed in the LEV basin, observed a shallow and constant MLD, with an average value of about 18 m. In September-December, the mixed layer progressively deepened, though during several consecutive events, shallow MLDs were recorded. In January, the MLD reached its annual maximum (124 m), with also a high mean value (65 m, Table 4). During the winter period, the mean temporal trend of  $Z_{NO_3}$  was decreasing, resulting in a reduced distance between the two interfaces (*i.e.* MLD and  $Z_{NO_3}$ ). However, they never crossed, and, consequently,  $[NO_3]_{surf}$  was durably under the detection limit. After its annual maximum in February, the MLD decreased, to be permanently shallow from March and for the rest of the time-series (Fig. 5d).  $Z_{NO_3}$  was more variable, though, it was observed between 100 m (winter) and 150 m (spring and summer), on average. Overall,  $[NO_3]_{deep}$  was very stable and around 5  $\mu M$  (Fig. 6b), whereas  $[NO_3]_{surf}$  was permanently lower than the estimated detection limit (Fig. 6a). However, important fluctuations around the mean values were observed for MLD and  $Z_{NO_3}$ . They were generally associated to a succession of uplift and downlift of the isopycnals and they coincide to important modifications of  $[NO_3]$  of the water column, particularly in the sub-surface layers (*i.e.* 100-400 m). From late August to early December, an isopycnal downlift of about 150 m was observed and the  $[NO_3]$  distribution of the water column was strongly modified. During this period, and apart from 3 weeks in November,  $[NO_3]$  in subsurface dramatically decreased, to be around 2  $\mu M$ . From the end of December to the end of April,  $[NO_3]$  in subsurface increased overall, and pulses of high  $[NO_3]$  were regularly observed. Note, however, that  $[NO_3]_{surf}$  was permanently under the detection limit during these events. For the rest of the considered time-series, the float followed the bathymetric isoline of 1500 m, flowing all along the Egyptian coasts (Fig. 2).  $[NO_3]$  values came back to the level observed at the beginning of the time-series (*i.e.* June 2013), and also their vertical distributions were similar, with a stable  $Z_{NO_3}$  at about 150 m.

## 5. Discussion

### 5.1. SEASONAL PATTERNS

The sequence of events characteristic of a temperate sea regime (*i.e.* fall-winter mixing, spring primary production and no mixing in summer [Sverdrup *et al.*, 1942]) is observed in the NW Med. In the analysis of the historical dataset, it appears particularly persistent, too (Fig. 3a and Table 3), at least at the temporal resolution of the used data. Indeed, the percentage of profiles with non-zero values at surface during the period of January-March, is close to 100% (94% in the January, 100% in February, 97% in March, Table 3), and from April to November, the percentage is constantly 0%. The data of the float lovbio017b confirm this general pattern, during the 2013-2014 period, although limited to a more restricted area. To assess the spatial representativeness of these data, the float trajectory was compared to the bioregions obtained by clustering satellite surface chlorophyll time-series [D'Ortenzio *et al.*, 2009]. We verified that all the profiles of the lovbio017b float were unambiguously obtained in a unique area (*i.e.* the “Bloom”

bioregion in the [D'Ortenzio *et al.*, 2009] classification), suggesting that profiles could be reasonably considered representative of the whole bioregion.

On the basis of these data, the role of the winter deep MLD in the whole NW Med, which is generally evoked to explain the high  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  values in winter [Gačić *et al.*, 2002; Lavigne *et al.*, 2013; Marty *et al.*, 2002], should be reexamined. Increase of the  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  was, in fact, observed, despite a shallow MLD and without deep convection (during which a complete homogenization of the water column can be observed, e.g. in winter 2012 [D'Ortenzio *et al.*, 2014; Durrieu de Madron *et al.*, 2013]). In addition, the depth reached by the mixed layer seemed to poorly determine the resulting mean quantity of available  $\text{NO}_3$  in surface (Fig. 5a and 6a). Indeed, relatively shallow MLD (*i.e.* greater than 80 m) should be able to trigger high  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  and 50% of the  $\text{NO}_3$  supply potentially occurs in the first 200 m. A possible explanation has been recently proposed [D'Ortenzio *et al.*, 2014], and it is related to the permanent cyclonic circulation of the NW Med that maintains high  $[\text{NO}_3]$  in sub-surface layers in early winter [Robinson *et al.*, 2001]. Shallow summer  $Z_{\text{NO}_3}$  ( $\sim 60$ -80 m on average, Fig. 4a and 5a) and strong  $[\text{NO}_3]$  vertical gradient observed in the NW Med ( $\sim 100 \mu\text{mol m}^{-4}$ , Fig. 4b) seems then to play a role at least as important as the winter MLD in controlling the  $\text{NO}_3$  supply to the surface layer in winter. There is a point, however, that demands a deeper analysis. If the temporal evolution is similar between the historical database and float observations, the absolute values of  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  in winter are different (the historical database showing systematically lower values than those from float). The monthly resolution of the database, as well as the averaging procedures, might explain the difference: if only values of  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}} > 4 \mu\text{M}$  are accounted during the December-March period, 15% and 35% profiles are observed, respectively in the historical database and in the float data. The historical database is probably biased by under-sampling in situations of high  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ , which are directly generated by severe weather conditions.

In the TYR region, the climatological winter MLD [D'Ortenzio *et al.*, 2005; Houpert *et al.*, 2015] may potentially reach the climatological summer  $Z_{\text{NO}_3}$  (around 60 m, Fig. 4a). However,  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  are fairly constant and around  $0 \mu\text{M}$  in the historical dataset (Fig. 6a), indicating that the increase of  $[\text{NO}_3]$  in surface layers, even episodic, is not relevant. During the limited period of float observations, no increase in  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  was observed, indeed (Fig. 5b and 6a), and summer  $Z_{\text{NO}_3}$  was found deeper than the annual maximum MLD value (Table 4). The interplay between MLD and  $Z_{\text{NO}_3}$  interfaces in the TYR appears then unable to provide an efficient nutrient supply at surface, but it cannot be excluded that, some years, seasonal processes could be determinant, thanks to a shallow and steep nitracline. Historical and float data seemingly confirm the classification of the TYR as a sub-tropical regime proposed by [D'Ortenzio *et al.*, 2009], even if the float was episodically located in an "Intermittently" bioregion (bioregion #4 in [D'Ortenzio *et al.*, 2009]). The limits of our data (low temporal resolution for the climatology and very short time-series for the float) leave the question still open.

In the eastern basin (*i.e.* ION and LEV areas), the analysis of the historical dataset evidences  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  around  $0 \mu\text{M}$  all along the year (Fig. 3a), which is typical of sub-tropical-like regimes, where the seasonality of surface  $[\text{NO}_3]$  is less marked [Henson *et al.*, 2009; Mann *et al.*, 2009; Menzel *et al.*, 1960; Steinberg *et al.*, 2001], and, for the most, related to internal waves [Cullen *et al.*, 2002] or by episodic events (as mesoscale

oceanic structures [Johnson *et al.*, 2010; McGillicuddy *et al.*, 1998; McGillicuddy *et al.*, 2007] or atmospheric perturbations, *i.e.* cyclones or storms [Bates *et al.*, 1998; Nelson, 1998]). At climatological scale, winter MLD is around 100 m in the ION and 125 m in the LEV [D'Ortenzio *et al.*, 2005; Houpert *et al.*, 2015], and  $Z_{NO_3}$  lies generally too deep to be reached by the seasonal MLD overturning (Fig. 4a). Thus, in the eastern basin, the probability that MLD is deeper than  $Z_{NO_3}$  is low [Lavigne *et al.*, 2013], limiting the possibility of an efficient  $NO_3$  supply to the surface, all the more so as the  $[NO_3]$  increase below  $Z_{NO_3}$  is weak ( $\sim 10 \mu\text{mol m}^{-4}$ , Fig. 4b). Float data, introduced here, all located in “No Bloom” bioregions (bioregions #1, #2 and #3 in [D'Ortenzio *et al.*, 2009]), corroborate most of these findings. In general, float observations confirmed that winter MLD deepening events in the eastern basin were not intense enough to supply large amounts of  $NO_3$  close to surface (at least during the 2013/2014 period). Moreover, the mean  $Z_{NO_3}$  was always found deeper than the maximum winter MLD (Table 4), and even when the mean winter MLD (65 m) was comparable to the one observed in the NW Med (70 m), as in the LEV, the  $Z_{NO_3}$  was never reached. However, the threshold values selected to estimate the depth of the interfaces (*i.e.* MLD and  $Z_{NO_3}$ ) may bias these results. The sensitivity of the nitracline to the  $1 \mu\text{M}$  criterion was therefore assessed by considering a change by 50% on the selected threshold value (*i.e.* by considering a criterion varying from 0.5 to  $1.5 \mu\text{M}$ ). For the float dataset, it results in a mean depth change of 8, 26, 39 and 71 m for the NW Med, TYR, ION and LEV, respectively. The sensitivity of  $Z_{NO_3}$  to the selected threshold value is then increasing eastward, as a consequence of a sharper gradient in the western basin than in the eastern one. However, it concerns less than 1.5% of the  $NO_3$  stock from 0 to 1000 m-depth, in both eastern and western basins. Thus, since increases in  $[NO_3]_{\text{surf}}$  were never observed in the ION and LEV time-series, the MLD was truly never crossing the  $Z_{NO_3}$ , or, at least, only episodically, and, in any case, not enough to bring large amounts of nutrients to the surface layers. In others words, the deep  $NO_3$  stock in the eastern Med regions is permanently out of reach of the seasonal MLD overturning.

## 5.2. ROLE OF HIGH FREQUENCY PROCESSES IN SHAPING THE $[NO_3]$ SEASONAL CYCLE

### 5.2.1 MLD deepening events in the NW Med

The comparative analysis between historical dataset and float data demonstrated that the seasonal pattern of  $[NO_3]$  in the NW Med is strongly affected by high frequency (*i.e.* between days and months) processes. In particular, float data showed (Fig. 6a, black line), that mechanisms controlling  $[NO_3]_{\text{surf}}$  are not continuous and constant processes. Conversely, they are driven by episodic and intense mixing processes, characterized by a succession of events lasting several days. Highly frequency events are not detected in the climatological analysis (*i.e.* Fig. 3a) as they are, by their very nature, difficult to sample by ship. Most of them were associated with an increase in  $[NO_3]_{\text{surf}}$ , and  $[NO_3]_{\text{surf}}$  is maintained high, supported by regular MLD deepening events. Entrainment pulses of  $NO_3$  into the euphotic layer by MLD deepening events were estimated (Equation 5).

$$N_{\text{sup}}(t) = \left[ \int_0^{MLD(t+\Delta t)} NO_3(z, t) dz \cdot \frac{Z_{eu}(t+\Delta t)}{MLD(t+\Delta t)} \right] - \left[ \int_0^{Z_{eu}(t)} NO_3(z, t) dz \right] \quad (5)$$

In Equation 5,  $NO_3(t, z)$  is the  $[NO_3]$  at a given depth, and for the profile acquired at time  $t$ .  $Nsup(t)$  corresponds to the quantity of  $NO_3$  (expressed in  $\mu\text{mol m}^{-2}$ ) brought to the photic layer,  $Z_{eu}$ , which was calculated from PAR profiles and estimated as the 1% light level depth, during the interval time,  $\Delta t$  (*i.e.* between two profiles). The first right-hand term of Equation 5 estimates the quantity of  $NO_3$  that will be theoretically found in the photic layer at time  $t + \Delta t$ , assuming homogeneous  $[NO_3]$  in the MLD.  $Nsup(t)$  is then obtained by subtracting from this value the initial quantity of  $[NO_3]$  measured in  $Z_{eu}(t)$ . Note that Equation 5 does not take directly into account the  $[NO_3]$  profile at time  $t + \Delta t$ , *i.e.* there is no assumption on  $NO_3$  consumption between two consecutive profiles.

Inputs of  $[NO_3]$  depend to a large extent on the accuracy of the MLD estimate. Time-series of the daily MLD modeled at the DYFAMED site [Heimbürger *et al.*, 2013], by the Symphonie model [Herrmann *et al.*, 2008; Marsaleix *et al.*, 2008] over the 1995-2008 period shows that a 3-day sampling may underestimate the MLD value by around 10%. The possible bias introduced by a MLD underestimation on  $NO_3$  inputs was taken into account, given that during the well-mixed period the float performs measurements on a 3-day basis.

$NO_3$  inputs are maxima from December to February ( $4.1 - 4.9 \cdot 10^5 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) and represent about 60 to 70% of the total input by MLD deepening events. March-May period is also marked by the presence of some mixing events that are potentially able to bring nutrients to the surface and maintain high  $[NO_3]_{\text{surf}}$  for several days (*e.g.* on April 20<sup>th</sup> 2013, March 4<sup>th</sup> 2014 and March 21<sup>th</sup> 2014). However, since the frequency of these events is low and the  $Z_{NO_3}$  is found deeper, inputs are limited ( $1.6 - 2.9 \cdot 10^5 \mu\text{mol m}^{-2}$  over the period). MLD deepening events of same magnitude can also have different consequences depending on the depth of the nitracline. For example, the MLD deepening event on April 20<sup>th</sup> 2013 (MLD = 56 m) brought  $NO_3$  up to the surface layer owing to a shallow nitracline, whereas the event occurring on May 25<sup>th</sup> (MLD ~ 58 m) was not associated to an increase in  $[NO_3]$ , due to a deeper nitracline. Overall, the total input of  $NO_3$  to the photic layer estimated from the float time-series during 2013-2014 period (one year) ranges from 0.6 to 0.8  $\text{mol m}^{-2}$ .

The new production triggered by new nitrogen provided to the surface layer by MLD deepening events may be estimated in the range of 49 to 67  $\text{gC m}^{-2}$  (using the standard C:N ratio [Redfield, 1934]), which is a typical value for the area [Severin *et al.*, 2014; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 1998]. When comparing with other physical processes, MLD deepening events appear as the main source of new N to the photic layer (about 100 times higher than the estimated diffusive flux in the area [Copin-Montégut, 2000; Moutin *et al.*, 2002], and more than 10 times higher than the atmospheric deposition [Migon *et al.*, 1989; Pasqueron de Fommervault *et al.*, 2015b]). These inputs are strongly determined by the “intermittency behavior” of the MLD that could not be properly resolved with standard measurements. This is a key point because the temporal variability of the nutrient flux is believed to drive the ecosystem response [Pasquero *et al.*, 2005].

### 5.2.2 Role of mesoscale in sub-surface layer

The use of floats represents a step forward with respect to climatological studies. They provide an interpretation of the mean seasonal time-series, considered as representative of a bioregion, although they could also identify the impact of small spatio-temporal scales perturbations over this seasonal cycle. The difference in environmental conditions between the Mediterranean regions (temperate sea and sub-tropical regimes in the NW Med and the eastern basin, respectively) determines, however, the way in which these processes may alter the seasonal dynamics of  $[\text{NO}_3]$ . In the NW Med, we demonstrated in the previous paragraph that the surface variability of  $[\text{NO}_3]$  is great, and, for the most, induced by the seasonal deepening of the MLD related to the atmospheric forcing. The small scale perturbations are for the most induced by the high frequency variability of the MLD. In the TYR, the influence of the small scales perturbations is difficult to identify, as the duration of the time-series is relatively too short. It may be stated, however, that the TYR insures exchanges between western and eastern basins [Krivosheia and Ovchinnikov, 1973; Hopkins, 1988], and that the area is thus characterized by complex circulation. One can mention the presence of different water masses [Astraldi *et al.*, 2002], an intense mesoscale activity [Astraldi *et al.*, 1999; Astraldi *et al.*, 2002; Fernández *et al.*, 2005; Rinaldi *et al.*, 2010], and the co-existence of 3 bioregions [D'Ortenzio *et al.*, 2009]. This peculiar situation may result in complex  $[\text{NO}_3]$  vertical distribution [Ribera d'Alcala *et al.*, 2009], likely to modulate the seasonal pattern over short-time scales, but this point cannot be elucidated any further here.

In the eastern basin, most of the variability of  $[\text{NO}_3]$  is observed at depth (below approximately 150 m), indicating an important and permanent decoupling of the surface and sub-surface/deep dynamics. The sub-surface temporal variability seems closely related to short time-scale isopycnal displacement. Indeed, in sub-surface ( $\sim 300$  m) float data for LEV and ION show that the variance on isopycnals is lower than the variance on isobars (Fig. 7). In particular, it is up to 32 times smaller in the LEV, where the  $[\text{NO}_3]$  variability is the highest (*i.e.*  $[\text{NO}_3]$  values at 300 m-depth vary from around 2 to 6  $\mu\text{M}$ , Fig 7a; almost constant around 4  $\mu\text{M}$  for  $[\text{NO}_3]$  at a fixed density, Fig 7b). Such a co-orientation of  $[\text{NO}_3]$  with density is often observed because dynamical processes that vertically displace water masses with their properties are generally strong, compared to the biological pump [Ascani *et al.*, 2013; Omand *et al.*, 2013; While *et al.*, 2010]. The variability of  $[\text{NO}_3]$  on isobars (Fig 7a) is, however, intriguing, as it informs on the increase/decrease of the availability of  $\text{NO}_3$  in the enlightened layer.



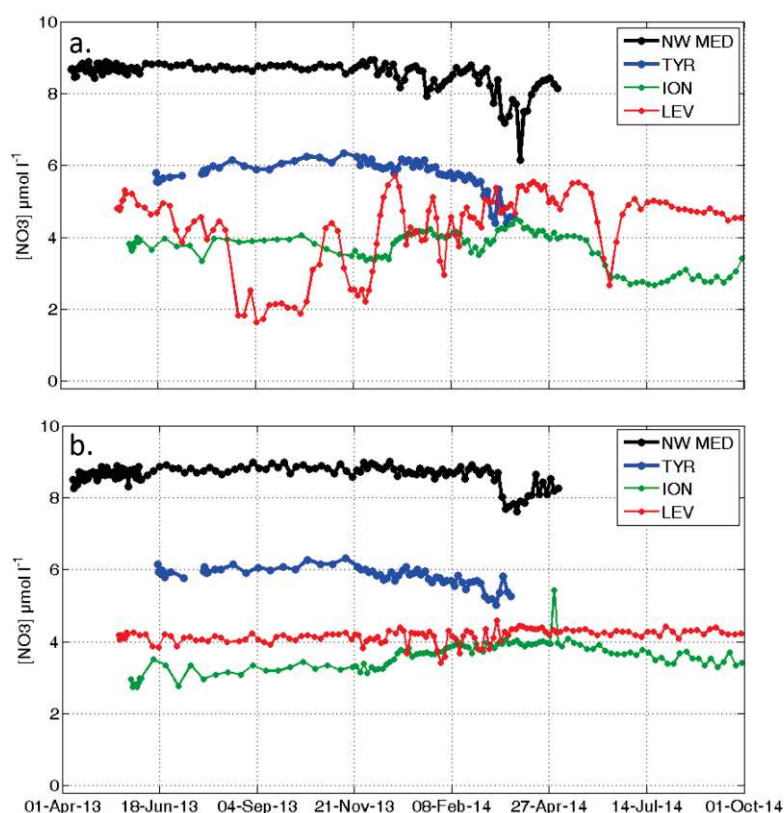


Figure 7:  $[\text{NO}_3]$  float times-series in the intermediate layer (*i.e.* 300 m): (a) along isobar 300 m and (b) along isopycnals. Isopycnal values were chosen for each time-series in order to correspond to the average density value over the 250-350 m-depth layer (*i.e.*  $1029.10 \text{ kg m}^{-3}$  for the NW Med,  $1029.05 \text{ kg m}^{-3}$  for the TYR,  $1029.08 \text{ kg m}^{-3}$  for the ION and  $1029.05 \text{ kg m}^{-3}$  for the LEV).

In the ION, the analysis of altimetry-derived maps of SLA (Fig. 8) suggests the presence, in the region sampled by the floats, of two different cyclonic structures, typically characterized by local minimum SLA [Isern-Fontanet *et al.*, 2003; Morrow *et al.*, 2004]. After being entrapped at the end of November (Fig. 8b), the float escaped from the first structure, approximately the 10<sup>th</sup> of February. The float was then entrapped a second time (likely in a different cyclonic structure, following altimetry data and float trajectory, Fig. 8c). During these two events, physical and chemical characteristics of the water column were modified, due to uplift/downlift of isopycnals, associated with cyclonic and anticyclonic eddies, respectively. Even if no increase was observed in surface, sub-surface  $[\text{NO}_3]$  values raised to be found around  $4 \mu\text{M}$  at 300 m depth (Fig. 7a and Fig. 10a). A correspondent decrease in temperature and salinity was also observed from the surface and up to 400 m (fig. 10b and c). The float definitively escaped from the second structure at the end of April, and was then located in a positive SLA area (Fig. 8d) for the whole summer period (from early May to the end of September). In this case, and conversely to two previous cyclonic structures, temperature and salinity anomalies are positive and  $[\text{NO}_3]$  decreases in subsurface to reach minimum relative values (compare blue and red profiles, Fig. 10a). Overall, main changes in temperature, salinity and  $[\text{NO}_3]$  were observed from 100 to 500 m.

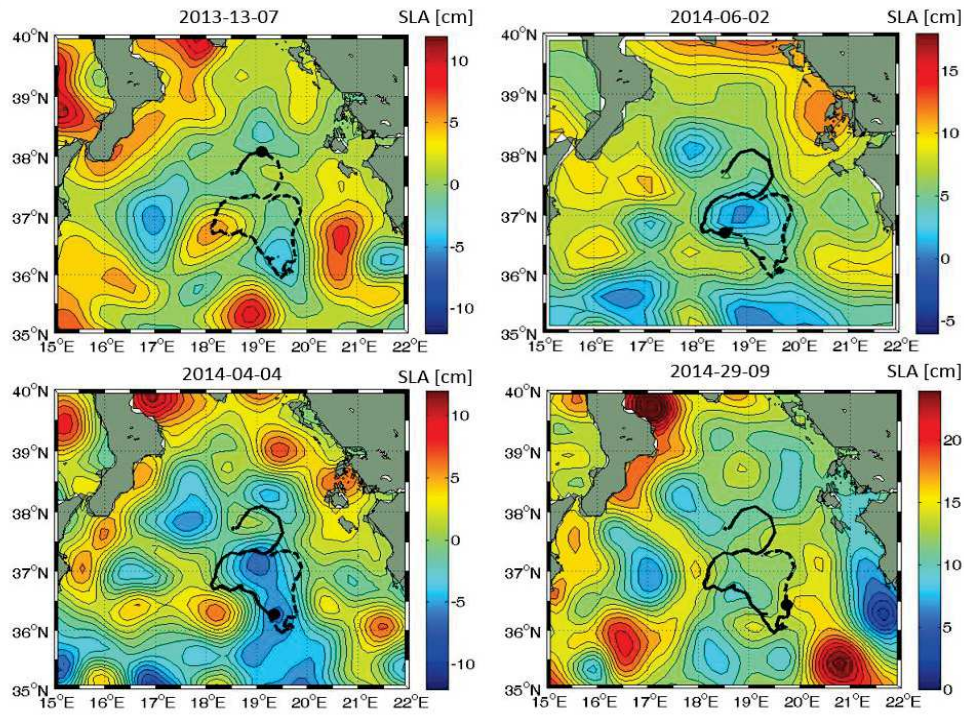


Figure 8: Contour plots of sea level anomalies in the Ionian Sea (in red, anticyclonic structures and, in blue, cyclonic structures). The position of the float lovbio016c matching with the altimetric map is represented by a black dot. The solid black line indicates the path before date and the dashed line the path after date.

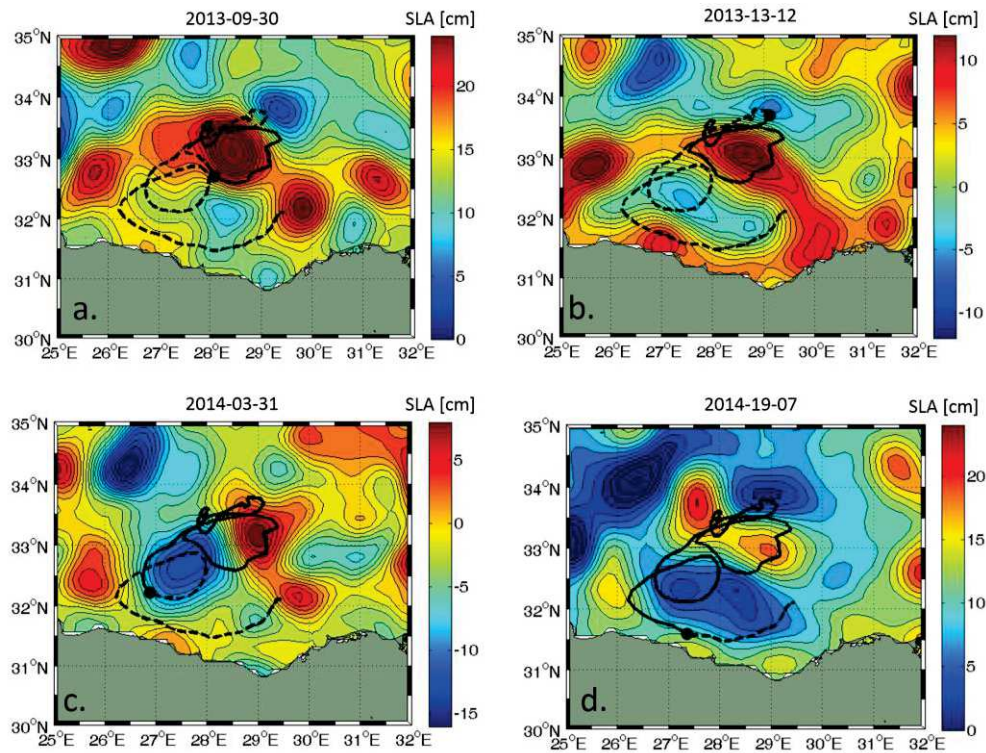


Figure 9: Idem as Figure 8, but for the case of float lovbio018c (Levantine Sea).



The same analysis of altimetry-derived maps conducted in the LEV (Fig. 9) confirms the presence of dynamical structures in the vicinity of the float. A first important event was recorded from late August to early December 2013. During this period, the float was entrapped in an anticyclonic structure, as observed by altimetry (Fig. 9a), which strongly modified temperature and salinity distributions of the water column. From around 100 to 600 m-depth, temperature increased, whereas salinity decreased below 100 m, increasing only from 300 to 600 m (Fig. 11b and c, red line). Simultaneously,  $[\text{NO}_3]$  significantly decreased in the 100-600 m-depth layer (Fig. 11a) as a consequence of an isopycnal downlift. For a limited period (about 3 weeks in November), the float moved to the border of the structure (sampling then slightly higher  $[\text{NO}_3]$  in sub-surface, Fig. 7a), although it escaped definitively only in December. Successively (from end of December to February), the float moved in a region on the border of a cyclonic structure (Fig. 9b). It is striking that when the float approaches the center of the cyclonic structures (*i.e.* 25 December 2013 and 24 January 2014), peaks are observed in the sub-surface  $[\text{NO}_3]$ , indicating the general positive feedback of cyclonic structures in nutrient refueling in surface and sub-surface (Fig. 7a). From March, the float definitely left this cyclonic structure, to be, however, entrapped in a second one, as shown by its trajectory compared to satellite SLA (Fig. 8c). The float finally escaped from the second cyclonic structure at the end of April. These two eddies were typically characterized by low temperature and high salinity in subsurface (Fig. 11b and 11c, blue lines).

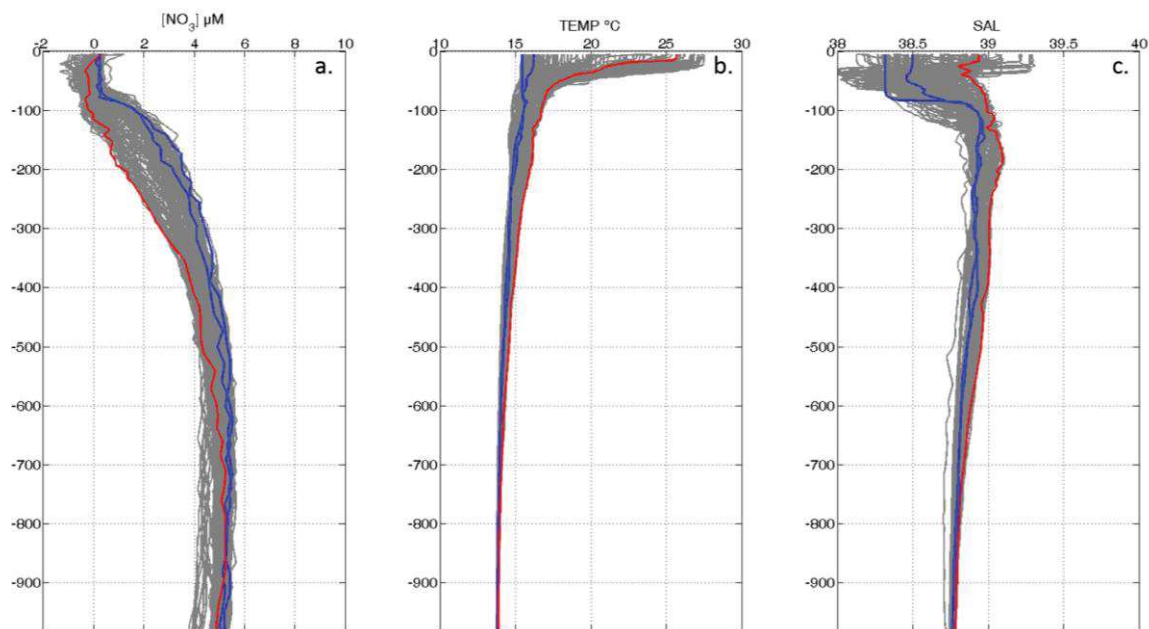


Figure 10: Vertical profiles of (a)  $[\text{NO}_3]$ , (b) temperature, (c) salinity, acquired in the ION. Blue and red lines are for cyclonic and anticyclonic structures corresponding to the date of Figure 8, and grey lines represent all the other profiles.

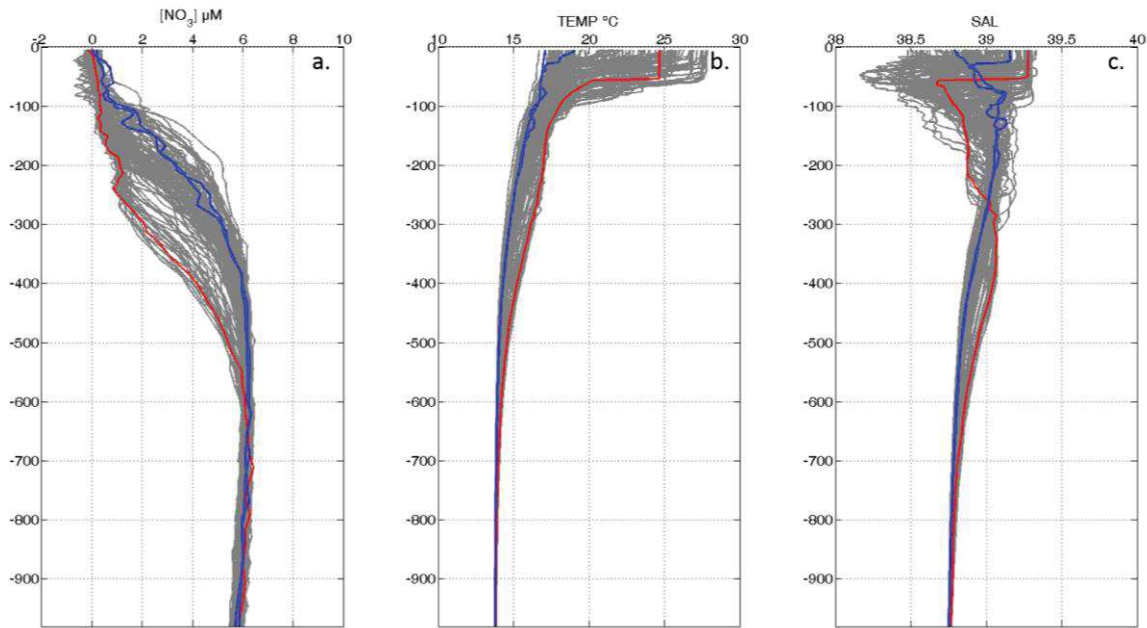


Figure 11: Vertical profiles of (a)  $[\text{NO}_3]$ , (b) temperature, (c) salinity, acquired in the LEV. Blue and red lines are for cyclonic and anticyclonic structures corresponding to the date of Figure 9, and grey lines represent all the other profiles.

Overall, in the eastern basin of the Med, the  $\text{NO}_3$  sub-surface variability could be directly explained by the recurrent, though chaotic and episodic, occurrence of mesoscale structures, which are persistently detected in the basin (e.g. [D'Ortenzio *et al.*, 2003; Hamad *et al.*, 2006; Taupier-Letage, 2008; Hamad *et al.*, 2006; Millot *et al.*, 2005]). Such processes are almost impossible to observe with traditional shipboard hydrographic methods, being too weak and too rapid to be detected, and largely underestimated, on a global scale [McGillicuddy *et al.*, 1997; McGillicuddy *et al.*, 1998]. Our data confirms that mesoscales features could be a potential vehicle for nutrient transport in sub-surface in oligotrophic environment, and then may play an important role in controlling phytoplankton growth in the eastern basin all along the year. This will be further discussed in section 5.3.

### 5.3. EFFECT OF $[\text{NO}_3]$ DYNAMICS ON $[\text{Chl}]$ DISTRIBUTION

The availability of nutrients is a key point to understand phytoplankton distribution, often estimated from  $[\text{Chl}]$  measurements [Cullen, 1982; Strickland *et al.*, 1969]. In this section,  $[\text{NO}_3]$  and  $[\text{Chl}]$  float measurements are simultaneously analyzed to assess the impact of  $[\text{NO}_3]$  on the seasonal cycle of  $[\text{Chl}]$  in the four considered regions.

Overall, in all sampled areas, a summer Deep Chlorophyll Maximum (DCM) that deepens eastward is observed and confirms results from previous studies ([Crise *et al.*, 1999; Lavigne *et al.*, 2015; Moutin *et al.*, 2002], Fig. 12). In the NW Med, the DCM is observed at depths close to the  $\text{Z}_{\text{NO}_3}$  during the summer period (Fig. 12a). In autumn, the DCM depth decreases, and the DCM disappears in winter, during MLD deepening events. Phytoplankton cells are likely redistributed over several dozen meters, which

leads to an increase in [Chl] surface values. Surface increase occurs together with an increase in total [Chl] that starts when  $\text{NO}_3$  becomes abundant in surface (*i.e.* in December). Total [Chl] shifts from 20 to 50–70  $\text{mg m}^{-2}$  and remains high throughout the entire winter season, owing to regular  $\text{NO}_3$  inputs. Rapid decrease in  $[\text{NO}_3]$  between two successive events confirms that the  $\text{NO}_3$  stock is consumed in surface during winter, and probably sustains phytoplankton production. Note, however, that  $[\text{NO}_3]$  in surface remains high, suggesting that the  $\text{NO}_3$  refueling is faster than its uptake by biota. Maximum values are observed in March/April (total Chl > 120  $\text{mg m}^{-2}$ ), concomitantly to a sharp decrease in  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$ . During this period, MLD deepening events occur less frequently, which favors, on the one hand, phytoplankton growth, but limits, on the other hand,  $[\text{NO}_3]$  inputs. Therefore, in the NW Med, where the MLD reaches  $Z_{\text{NO}_3}$ , a spring bloom is observed. Additionally, high frequency events of MLD deepening during winter also sustain a significant winter production. In the others areas, the winter increase in surface [Chl] is concomitant with the deepening of the MLD. However, no simultaneous increase in total [Chl] was observed, and, therefore, this should not reflect any actual increase in biomass. Indeed, the  $Z_{\text{NO}_3}$  constantly deeper than the MLD confirms that  $\text{NO}_3$  is not available at surface and that Chl is likely redistributed on the vertical (*i.e.* it does not result from new production).

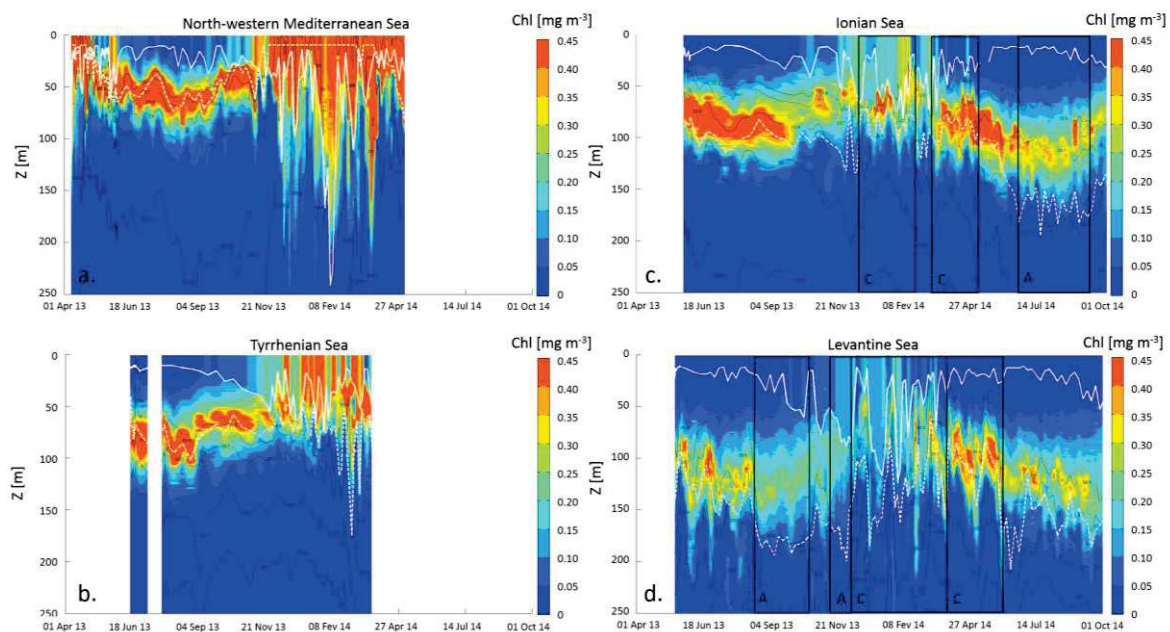


Figure 12: [Chl] float transects in: (a) the NW Med, (b) TYR, (c) ION, and (d) LEV. Data are interpolated onto a regular grid (1 day x 1 m) with a triangle-based cubic interpolation. Contour plots of density anomalies (28.5 28.7 28.9 29.0 29.06 29.12 29.16, black line), mixed layer depth (solid white line) and nitracline depth (dashed white line) are superimposed. Anticyclonic and cyclonic structures that are discussed in the text are indicated by letters A and C, respectively.

Float data also provide an unrivalled opportunity to track the phytoplankton response to  $\text{NO}_3$  vertical distribution at short time-scale. In the ION and the LEV, our results demonstrate that mesoscale processes do impact on  $\text{NO}_3$  subsurface distribution, the Chl vertical distribution (and then the DCM) could be likely modulated by mesoscale characteristics. When LEV and ION floats were located in anticyclonic structures (characterized by a deepening of the  $Z_{\text{NO}_3}$ ), a reduction in subsurface [Chl] was observed, as a consequence of the  $[\text{NO}_3]$  decrease (Fig. 12c-d, areas indicated by A). For example, in the ION, when the float was entrapped in the anticyclonic structure at the end of the time-series, subsurface [Chl] was at its minimum level. Similarly, in the LEV, [Chl] in sub-surface sharply decreased from around 0.4 to 0.25  $\text{mg m}^{-3}$  in late August 2013, again under anticyclonic conditions. The role of cyclonic structures appears less obvious. An increase in subsurface [Chl] was observed when the  $Z_{\text{NO}_3}$  was close to the surface (e.g. from April to March 2014 in the ION, and from January to May 2014 in the LEV), although not systematically (e.g. from December 2013 to February 2014 in the ION). The data suggest that the potential positive feedback of cyclonic structures on the Chl depends on the relative depths of the different interfaces (*i.e.* DCM,  $Z_{\text{NO}_3}$ , MLD). Further investigations would be required to clarify this point.

## 6. Conclusion

For the first time in the Med,  $[\text{NO}_3]$  distribution was analyzed using float measurements. This resulted in an unprecedented set of reliable high frequency  $[\text{NO}_3]$  data that allows the monitoring of a complete annual cycle in four different areas (NW Med, TYR, ION and LEV).

- 1) Float data confirm the classical view of the basin, namely the west-to-east decrease of  $[\text{NO}_3]$  and the nitracline deepening and weakening.
- 2) The nitracline (depth and shape) plays a role at least as important as the MLD in controlling annual cycles.
- 3) The NW Med is the only area where the MLD exceeds by far the  $Z_{\text{NO}_3}$ , and where a significant increase in  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  is observed in winter (temperate-like dynamics), with values greater than 6  $\mu\text{M}$ . In the other areas, the MLD never crosses the  $Z_{\text{NO}_3}$ , and  $[\text{NO}_3]_{\text{surf}}$  is permanently around 0  $\mu\text{M}$  (sub-tropical dynamics).
- 4) In the NW Med, most of the variability is observed at surface and seasonal physical processes mainly control  $[\text{NO}_3]$  distribution and  $[\text{NO}_3]$  seasonal cycle. Conversely, seasonal processes poorly constrain  $[\text{NO}_3]$  distribution in the other areas (although it is difficult to conclude for the case of TYR) and most of the variability is observed at sub-surface.
- 5) The MLD deepening in the NW Med is characterized by a succession of events that may not be well depicted at climatological scale (*i.e.* with standard measurements).
- 6) The frequency and the number of deepening events are key parameters that largely control the quantity of  $[\text{NO}_3]$  supplied to the photic layer (*i.e.* usable by primary producers) in the NW Med. Beyond a certain worth, the depth reached by the MLD (classical point of view) is secondary.
- 7) Mesoscale structures strongly impact the vertical  $[\text{NO}_3]$  distribution, being furthermore the primary source of variability over the eastern basin.

8) The observed differences in the  $\text{NO}_3$  seasonal dynamics of the different basins are reflected by different Chl responses. Interactions between [Chl] and  $[\text{NO}_3]$  fields at shorter time-scales are, however, complex and require further measurements and analyses.

9) Therefore, there are limitations in interpreting the data, particularly with respect to phosphate in the eastern basin where the discrepancy between nitracline and phosphacline depth can reach almost 100 m [Pujo-Pay *et al.*, 2011].

10) In June 2014, 14 Bio-Argo floats, all equipped with a SUNA sensor, were deployed in the whole Med (second NAOS deployment wave). This dataset will allow to confirm or refute some statements of this paper and to go deeper in interannual analysis of the  $[\text{NO}_3]$  field.

## Acknowledgments

This paper is a contribution to the French "Equipement d'avenir" NAOS project (ANR J11R107-F). Bio-Argo data used in this work are made available online ([http://www.oao.obs-vlfr.fr/BD\\_FLOAT/NETCDF/](http://www.oao.obs-vlfr.fr/BD_FLOAT/NETCDF/)). The grant provided by the ACRI-ST company and the French National Association for Research and Technology (ANRT) is also acknowledged. The authors are also grateful to the remOcean project, funded by the European Research Council (grant agreement 246777) that supported this work. Altimetry-derived maps of Sea Level Anomaly were produced by Ssalto/Duacs and distributed by AVISO, with support from CNES (<http://www.aviso.altimetry.fr/duacs>). We also would like to thank Kenneth Johnson (Monterey Bay Aquarium Research Institute, USA) for constructive comments and suggestions.



## Bibliography

- Alkire, M. B., E. D'Asaro, C. Lee, M. Jane Perry, A. Gray, I. Cetinić, N. Briggs, E. Rehm, E. Kallin, and J. Kaiser (2012), Estimates of net community production and export using high-resolution, Lagrangian measurements of O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and POC through the evolution of a spring diatom bloom in the North Atlantic, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 64, 157-174.
- Ascani, F., K. J. Richards, E. Firing, S. Grant, K. S. Johnson, Y. Jia, R. Lukas, and D. M. Karl (2013), Physical and biological controls of nitrate concentrations in the upper subtropical North Pacific Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 93, 119-134.
- Astraldi, M., S. Balopoulos, J. Candela, J. Font, M. Gacic, G. Gasparini, B. Manca, A. Theocharis, and J. Tintoré (1999), The role of straits and channels in understanding the characteristics of Mediterranean circulation, *Progress in Oceanography*, 44(1), 65-108.
- Astraldi, M., G. Gasparini, A. Vetrano, and S. Vignudelli (2002), Hydrographic characteristics and interannual variability of water masses in the central Mediterranean: a sensitivity test for long-term changes in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(4), 661-680.
- Bartoli, G., C. Migon, and R. Losno (2005), Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(11), 2005-2016, doi:10.1016/j.dsr.2005.06.006.
- Bates, N. R., A. H. Knap, and A. F. Michaels (1998), Contribution of hurricanes to local and global estimates of air-sea exchange of CO<sub>2</sub>, *Nature*, 395(6697), 58-61.
- Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine (2004), Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1), GB1005, doi:10.1029/2003gb002034.
- Boss, E., M. J. Perry, D. Swift, L. Taylor, P. Brickley, J. R. V. Zaneveld, and S. Riser (2008), Three years of ocean data from a bio-optical profiling float, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 89(23), 209-210.
- Bosse, A., P. Testor, L. Mortier, L. Prieur, V. Taillandier, F. D'Ortenzio, and L. Coppola (2015), Spreading of Levantine Intermediate Waters by submesoscale coherent vortices in the northwestern Mediterranean Sea as observed with gliders, *Journal of Geophysical Research: Oceans*.
- Copin-Montégut, C. (2000), Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community: results of continuous measurements at the Dyfamed Station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(3), 447-477.
- Coste, B., P. Le Corre, and H. J. Minas (1988), Re-evaluation of the nutrient exchanges in the Strait of Gibraltar, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(5), 767-775.
- Crise, A., J. Allen, J. Baretta, G. Crispi, R. Mosetti, and C. Solidoro (1999), The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing, *Progress in Oceanography*, 44(1), 219-243.
- Crise, A., G. Crispi, and E. Mauri (1998), A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the Mediterranean Sea: Part I. Model implementation and numerical results, *Journal of Marine Systems*, 18(1), 287-312.
- Crispi, G., R. Mosetti, C. Solidoro, and A. Crise (2001), Nutrients cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime, *Ecological Modelling*, 138(1), 101-114.

Cullen, J. J. (1982), The deep chlorophyll maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll a, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(5), 791-803.

Cullen, J. J., P. J. Franks, D. M. Karl, and A. Longhurst (2002), Physical influences on marine ecosystem dynamics, *The sea*, 12, 297-336.

D'Asaro, E. A. (2003), Performance of autonomous Lagrangian floats, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 20(6), 896-911.

D'Ortenzio, F., D. Iudicone, C. de Boyer Montégut, P. Testor, D. Antoine, S. Marullo, R. Santoleri, and G. Madec (2005), Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles, *Geophysical Research Letters*, 32(12).

D'Ortenzio, F., H. Lavigne, F. Besson, H. Claustre, L. Coppola, N. Garcia, A. Laës-Huon, S. Le Reste, D. Malardé, and C. Migon (2014), Observing mixed layer depth, nitrate and chlorophyll concentrations in the northwestern Mediterranean: A combined satellite and NO3 profiling floats experiment, *Geophysical Research Letters*.

D'Ortenzio, F., S. Le Reste, H. Lavigne, F. Besson, H. Claustre, L. Coppola, A. Dufour, V. Dutreuil, A. Laes, and E. Leymarie (2012), Autonomously profiling the nitrate concentrations in the ocean: the Pronuts project, *Mercator Ocean-CORIOLIS Quarterly Newsletter*(45), 8-11.

D'Ortenzio, F., M. Ragni, S. Marullo, and M. Ribera d'Alcalà (2003), Did biological activity in the Ionian Sea change after the Eastern Mediterranean Transient? Results from the analysis of remote sensing observations, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 108(C9).

D'Ortenzio, F., and M. Ribera d'Alcalà (2009), On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, *Biogeosciences*, 6(2), 139-148.

de Boyer Montégut, C., G. Madec, A. S. Fischer, A. Lazar, and D. Iudicone (2004), Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 109(C12).

Durrieu de Madron, X., C. Guieu, R. Sempéré, P. Conan, D. Cossa, F. D'Ortenzio, C. Estournel, F. Gazeau, C. Rabouille, and L. Stemmann (2011), Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.

Durrieu de Madron, X., L. Houpert, P. Puig, A. Sanchez-Vidal, P. Testor, A. Bosse, C. Estournel, S. Somot, F. Bourrin, and M.-N. Bouin (2013), Interaction of dense shelf water cascading and open-sea convection in the northwestern Mediterranean during winter 2012, *Geophysical Research Letters*, 40(7), 1379-1385.

Fernández, V., D. E. Dietrich, R. L. Haney, and J. Tintoré (2005), Mesoscale, seasonal and interannual variability in the Mediterranean Sea using a numerical ocean model, *Progress in Oceanography*, 66(2), 321-340.

Gačić, M., G. Civitarese, S. Miserocchi, V. Cardin, A. Crise, and E. Mauri (2002), The open-ocean convection in the Southern Adriatic: a controlling mechanism of the spring phytoplankton bloom, *Continental Shelf Research*, 22(14), 1897-1908.

Hamad, N., C. Millot, and I. Taupier-Letage (2006), The surface circulation in the eastern basin of the Mediterranean Sea, *Scientia Marina*, 70(3), 457-503.

Heimbürger, L.-E., H. Lavigne, C. Migon, F. D'Ortenzio, C. Estournel, L. Coppola, and J.-C. Miquel (2013), Temporal variability of vertical export flux at the DYFAMED time-series station (Northwestern Mediterranean Sea), *Progress in Oceanography*, 119, 59-67.

Henson, S. A., J. P. Dunne, and J. L. Sarmiento (2009), Decadal variability in North Atlantic phytoplankton blooms, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 114(C4).

Herrmann, M. J., and S. Somot (2008), Relevance of ERA40 dynamical downscaling for modeling deep convection in the Mediterranean Sea, *Geophysical Research Letters*, 35(4).



- Hopkins, T. (1988), Recent observations on the intermediate and deep water circulation in the Southern Tyrrhenian Sea, *Oceanologica Acta*, 9, 41-50.
- Houpert, L., P. Testor, X. Durrieu de Madron, S. Somot, F. D'Ortenzio, C. Estournel, and H. Lavigne (2015), Seasonal cycle of the mixed layer, the seasonal thermocline and the upper-ocean heat storage rate in the Mediterranean Sea derived from observations, *Progress in Oceanography*, 132(0), 333-352, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2014.11.004>.
- Ignatiades, L., O. Gotsis-Skretas, K. Pagou, and E. Krasakopoulou (2009), Diversification of phytoplankton community structure and related parameters along a large-scale longitudinal east-west transect of the Mediterranean Sea, *Journal of plankton research*, 31(4), 411-428.
- Isern-Fontanet, J., E. García-Ladona, and J. Font (2003), Identification of marine eddies from altimetric maps, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 20(5), 772-778.
- Jenkins, W., D. McGillicuddy, and D. Lott (2008), The distributions of, and relationship between,  $^3\text{He}$  and nitrate in eddies, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10), 1389-1397.
- Johnson, K. S., and L. J. Coletti (2002), In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(7), 1291-1305.
- Johnson, K. S., L. J. Coletti, H. W. Jannasch, C. M. Sakamoto, D. D. Swift, and S. C. Riser (2013), Long-term nitrate measurements in the ocean using the In Situ Ultraviolet Spectrophotometer: sensor integration into the Apex profiling float, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 30(8), 1854-1866.
- Johnson, K. S., J. A. Needoba, S. C. Riser, and W. J. Showers (2007), Chemical sensor networks for the aquatic environment, *Chemical Reviews*, 107(2), 623-640.
- Johnson, K. S., S. C. Riser, and D. M. Karl (2010), Nitrate supply from deep to near-surface waters of the North Pacific subtropical gyre, *Nature*, 465(7301), 1062-1065, doi:10.1038/nature09170.
- Johnson, K. (2014), Processing Argo Nitrate Data at the DAC Level Version 0.2. Document produced in response to action item 11 from the first Bio-Argo Data Management meeting in Hyderabad, India (November 12-13, 2012).
- Kara, A. B., P. A. Rochford, and H. E. Hurlburt (2003), Mixed layer depth variability over the global ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978-2012), 108(C3).
- Krivosheia, V.G., Ovchinnikov, I.M., (1973). Properties of the geostrophic circulation of the Tyrrhenian Sea. *Oceanology* 13, 822-827.
- Krom, M., S. Brenner, N. Kress, A. Neori, and L. Gordon (1992), Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(3), 467-480.
- Krom, M., K. Emeis, and P. Van Cappellen (2010), Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, *Progress in Oceanography*, 85(3), 236-244.
- Lavezza, R., Dubroca, L. F. C., Ludicone, D., Kress, N., Herut, B., Civitarese, G., Cruzado, A., Lefèvre, D., Souvermezoglou, E., Yilmaz, A., Tugrul, S., and Ribera d'Alcala, M. (2011): Compilation of quality controlled nutrient profiles from the Mediterranean Sea, doi:10.1594/PANGAEA.771907.
- Larnicol, G., P. Y. Le Traon, N. Ayoub, and P. De Mey (1995), Mean sea level and surface circulation variability of the Mediterranean Sea from 2 years of TOPEX/POSEIDON altimetry, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978-2012), 100(C12), 25163-25177.
- Lavigne, H., F. D'Ortenzio, H. Claustre, and A. Poteau (2012), Towards a merged satellite and in situ fluorescence ocean chlorophyll product, *Biogeosciences*, 9(6), 2111-2125.

Lavigne, H., F. D'Ortenzio, C. Migon, H. Claustre, P. Testor, M. R. d'Alcalà, R. Lavezza, L. Houpert, and L. Prieur (2013), Enhancing the comprehension of mixed layer depth control on the Mediterranean phytoplankton phenology, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(7), 3416-3430, doi:10.1002/jgrc.20251.

Lavigne, H., F. D'Ortenzio, M. Ribera D'Alcalà, H. Claustre, R. Sauzède, and M. Gacic (2015), On the vertical distribution of the chlorophyll a concentration in the Mediterranean Sea: a basin scale and seasonal approach, *Biogeosciences Discussions*, 12(5), 4139-4181.

Lazzari, P., C. Solidoro, V. Ibello, S. Salon, A. Teruzzi, K. Béranger, S. Colella, and A. Crise (2012), Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea: a modelling approach, *Biogeosciences*, 9(1), 217-233.

Ledwell, J. R., D. J. McGillicuddy, and L. A. Anderson (2008), Nutrient flux into an intense deep chlorophyll layer in a mode-water eddy, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10), 1139-1160.

Leymarie, E., A. Poteau, X. Andre, F. Besson, P. Brault, H. Claustre, A. David, F. D'Ortenzio, A. Dufour, and H. Lavigne (2013), Development and validation of the new ProvBioII float, *Mercator Ocean-quaterly newsletter*, 48, 26-30.

Longhurst, A., S. Sathyendranath, T. Platt, and C. Caverhill (1995), An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data, *Journal of Plankton Research*, 17(6), 1245-1271.

Maillard, C., E. Balopoulos, A. Giorgetti, M. Fichaut, A. Iona, M. Larour, A. Latrouite, B. Manca, G. Maudire, and P. Nicolas (2002), An integrated system for managing multidisciplinary oceanographic data collected in the Mediterranean Sea during the basin-scale research project EU/MAST-MATER (1996-2000), *Journal of Marine Systems*, 33, 523-538.

Maillard, C., M. Fichaut, G. Maudire, C. Coatanoan, B. Boudjelall, N. Eddalia, J. Beckers, M. Rixen, G. Kortchev, and G. Zodiatis (2005), MEDAR/MEDATLAS 1998-2001: A Mediterranean and Black Sea oceanographic data base and network, *Boll. Geofis. Teor. Appl.*, 46(4), 329-344.

Manca, B., M. Burca, A. Giorgetti, C. Coatanoan, M.-J. Garcia, and A. Iona (2004), Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography, *Journal of marine systems*, 48(1), 83-116.

Mann, K., and J. Lazier (2009), *Dynamics of marine ecosystems: biological-physical interactions in the oceans*, John Wiley & Sons.

Markaki, Z., M. Loýe-Pilot, K. Violaki, L. Benyahya, and N. Mihalopoulos (2010), Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio, *Marine Chemistry*, 120(1), 187-194.

Marsaleix, P., F. Auclair, J. W. Floor, M. J. Herrmann, C. Estournel, I. Pairaud, and C. Ulses (2008), Energy conservation issues in sigma-coordinate free-surface ocean models, *Ocean Modelling*, 20(1), 61-89.

Marty, J.-C., J. Chiavérini, M.-D. Pizay, and B. Avril (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999), *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 1965-1985.

McGillicuddy, D., and A. Robinson (1997), Eddy-induced nutrient supply and new production in the Sargasso Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(8), 1427-1450.

McGillicuddy, D., A. Robinson, D. Siegel, H. Jannasch, R. Johnson, T. Dickey, J. McNeil, A. Michaels, and A. Knap (1998), Influence of mesoscale eddies on new production in the Sargasso Sea, *Nature*, 394(6690), 263-266.

- McGillicuddy, D. J., L. A. Anderson, N. R. Bates, T. Bibby, K. O. Buesseler, C. A. Carlson, C. S. Davis, C. Ewart, P. G. Falkowski, and S. A. Goldthwait (2007), Eddy/wind interactions stimulate extraordinary mid-ocean plankton blooms, *Science*, 316(5827), 1021-1026.
- Menzel, D. W., and J. H. Ryther (1960), The annual cycle of primary production in the Sargasso Sea off Bermuda, *Deep Sea Research* (1953), 6, 351-367.
- Mertens, C., and F. Schott (1998), Interannual variability of deep-water formation in the Northwestern Mediterranean, *Journal of physical oceanography*, 28(7), 1410-1424.
- Millot, C. (1991), Mesoscale and seasonal variabilities of the circulation in the western Mediterranean, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3), 179-214.
- Millot, C., and I. Taupier-Letage (2005), Circulation in the Mediterranean sea, in *The Mediterranean Sea*, edited, pp. 29-66, Springer.
- Migon, C., G. Copin-montegut, L. Elégant, and J. Morelli (1989), Etude de l'apport atmosphérique en sels nutritifs au milieu côtier méditerranéen et implications biogéochimiques, *Oceanologica acta*, 12(2), 187-191.
- Mkhinini, N., A. L. S. Coimbra, A. Stegner, T. Arsouze, I. Taupier-Letage, and K. Béranger (2014), Long-lived mesoscale eddies in the eastern Mediterranean Sea: Analysis of 20 years of AVISO geostrophic velocities, *Journal of Geophysical Research: Oceans*.
- Morrow, R., F. Birol, D. Griffin, and J. Sudre (2004), Divergent pathways of cyclonic and anti-cyclonic ocean eddies, *Geophysical Research Letters*, 31(24).
- Moutin, T., and L. Prieur (2012), Influence of anticyclonic eddies on the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM cruise), *Biogeosciences*, 9(10), 3827-3855.
- Moutin, T., and P. Raimbault (2002), Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise), *Journal of Marine Systems*, 33, 273-288.
- Nelson, N. B. (1998), Spatial and Temporal Extent of Sea Surface Temperature Modifications by Hurricanes in the Sargasso Sea during the 1995 Season\*, *Monthly Weather Review*, 126(5), 1364-1368.
- Niewiadomska, K., H. Claustre, L. Prieur, and F. D'Ortenzio (2008), Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider, *Limnology and Oceanography*, 53(5), 2210.
- Ogura, N., and T. Hanya (1966), Nature of ultra-violet absorption of sea water, *Nature*, 212, 758; doi:10.1038/212758a0.
- Omand, M. M., and A. Mahadevan (2013), Large-scale alignment of oceanic nitrate and density, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(10), 5322-5332.
- Omand, M. M., and A. Mahadevan (2015), The shape of the oceanic nitracline, *Biogeosciences*, 12(11), 3273-3287, doi:10.5194/bg-12-3273-2015.
- Pasquero, C., A. Bracco, and A. Provenzale (2005), Impact of the spatiotemporal variability of the nutrient flux on primary productivity in the ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 110(C7).
- Pasquero de Fommervault, O., C. Migon, M. R. d'Alcalà, and L. Coppola (2015a), Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean sea (DYFAMED time-series station), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 100, 1-12.
- Pasquero de Fommervault, O., C. Migon, A. Dufour, F. D'ortenzio, F. Kessouri, P. Raimbault, N. Garcia, and V. Lagadec (2015b), Atmospheric input of inorganic nitrogen and phosphorus to the Ligurian SEA: Data from the cap Ferrat coastal time-series station, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*.

Pujo-Pay, M., P. Conan, L. Oriol, V. Cornet-Barthaux, C. Falco, J. F. Ghiglione, C. Goyet, T. Moutin, and L. Prieur (2011), Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 8(4), 883-899, doi:10.5194/bg-8-883-2011.

Redfield, A. C. (1934), *On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton*, University Press of Liverpool.

Ribera d'Alcalà, M., G. Civitarese, F. Conversano, and R. Lavezza (2003), Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 108(C9).

Ribera d'Alcala, M., C. Brunet, F. Conversano, F. Corato, and R. Lavezza (2009), Nutrient and pigment distributions in the southern Tyrrhenian Sea during mid-summer and late fall 2005, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(11), 676-686.

Rinaldi, E., B. Buongiorno Nardelli, E. Zambianchi, R. Santoleri, and P. M. Poulain (2010), Lagrangian and Eulerian observations of the surface circulation in the Tyrrhenian Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 115(C4).

Robinson, A., M. Golnaraghi, W. Leslie, A. Artegiani, A. Hecht, E. Lazzoni, A. Michelato, E. Sansone, A. Theocharis, and Ü. Ünlüata (1991), The eastern Mediterranean general circulation: features, structure and variability, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3), 215-240.

Robinson, A. R., W. G. Leslie, A. Theocharis, and A. Lascaratos (2001), Mediterranean sea circulation, *Ocean Currents: A Derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences*, 1689-1705.

Ruiz, S., L. Renault, B. Garau, and J. Tintoré (2012), Underwater glider observations and modeling of an abrupt mixing event in the upper ocean, *Geophysical Research Letters*, 39(1).

Sakamoto, C. M., K. S. Johnson, and L. J. Coletti (2009), Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Limnol Oceanogr-Meth*, 7, 132-143.

Schmechtig, C., Claustre, H. Claustre, A. Poteau, F. D'Ortenzio (2014), Bio-Argo quality control manual for the Chlorophyll-A concentration. <http://dx.doi.org/10.13155/35385>.

Severin, T., P. Conan, X. D. de Madron, L. Houpert, M. Oliver, L. Oriol, J. Caparros, J. Ghiglione, and M. Pujo-Pay (2014), Impact of open-ocean convection on nutrients, phytoplankton biomass and activity, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 94, 62-71.

Siokou-Frangou, I., U. Christaki, M. Mazzocchi, M. Montresor, M. Ribera d'Alcalá, D. Vaqué, and A. Zingone (2010), Plankton in the open Mediterranean Sea: a review, *Biogeosciences*, 7(5), 1543-1586.

Smith, R. O., H. Bryden, and K. Stansfield (2008), Observations of new western Mediterranean deep water formation using Argo floats 2004? 2006, *Ocean Science*, 4(2), 133-149.

Steinberg, D. K., C. A. Carlson, N. R. Bates, R. J. Johnson, A. F. Michaels, and A. H. Knap (2001), Overview of the US JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS): a decade-scale look at ocean biology and biogeochemistry, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(8), 1405-1447.

Strickland, J. D., R. Eppley, and B. R. De Mendiola (1969), Phytoplankton populations, nutrients and photosynthesis in Peruvian coastal waters, *Bol. Inst. Mar. Peru*, 2, 4-45.

Sverdrup, H. U., M. W. Johnson, and R. H. Fleming (1942), *The Oceans: Their physics, chemistry, and general biology*, Prentice-Hall New York.

Taupier-Letage, I. (2008), On the use of thermal images for circulation studies: applications to the Eastern Mediterranean basin, in *Remote Sensing of the European Seas*, edited, pp. 153-164, Springer.

Tusseau-Vuillemin, M. H., L. Mortier, and C. Herbaut (1998), Modeling nitrate fluxes in an open coastal environment (Gulf of Lions): Transport versus biogeochemical processes, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 103(C4), 7693-7708.

Van Wambeke, F., J.-F. Ghiglione, J. Nedoma, G. Mével, and P. Raimbault (2009), Short scale variations in nutrients, ectoenzymatic activities and bottom-up effects on bacterial production and community structure during late summer-autumn transition in the open NW Mediterranean Sea, *Biogeosciences Discussions*, 6, 687-727.

Violaki, K., J. Sciare, J. Williams, A. Baker, M. Martino, and N. Mihalopoulos (2015), Atmospheric water-soluble organic nitrogen (WSO<sub>N</sub>) over marine environments: a global perspective, *Biogeosciences*, 12(10), 3131-3140.

While, J., and K. Haines (2010), A comparison of the variability of biological nutrients against depth and potential density, *Biogeosciences*, 7(4), 1263-1269.

Wong, A., R. Keeley, and T. Carval (2014), Argo quality control manual.

Xing, X., A. Morel, H. Claustre, D. Antoine, F. D'Ortenzio, A. Poteau, and A. Mignot (2011), Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 116(C6).





## 6. Conclusion

Pour la première fois en Méditerranée, les cycles saisonniers des  $[\text{NO}_3^-]$  dans plusieurs zones du bassin ont pu être analysés en utilisant des données calibrées de flotteurs Bio-Argo. Notre travail confirme certains résultats obtenus à l'échelle climatologique (e.g. le gradient ouest-est d'oligotrophie, la dynamique saisonnière), en apportant des éléments nouveaux, grâce aux données haute fréquence (mélange hivernal, mésoéchelle). Rappelons néanmoins que seule l'étude des  $[\text{NO}_3^-]$  a été possible, ce qui représente la limite principale de ce travail. Cette contrainte *a priori* forte, serait d'une importance plutôt limitée pour l'étude des cycles saisonniers. En effet, l'analyse de la base de données (Lavezza *et al.*, 2011) montre qu'il est pratiquement impossible d'observer des  $[\text{NO}_3^-]$  indétectables en surface (*i.e.*  $< 0.05 \mu\text{M}$ ) sans que les  $[\text{PO}_4^{3-}]$  le soient aussi. Autrement dit, les résultats obtenus sur la dynamique saisonnière des  $[\text{NO}_3^-]$  en surface sont probablement généralisables aux  $[\text{PO}_4^{3-}]$ .

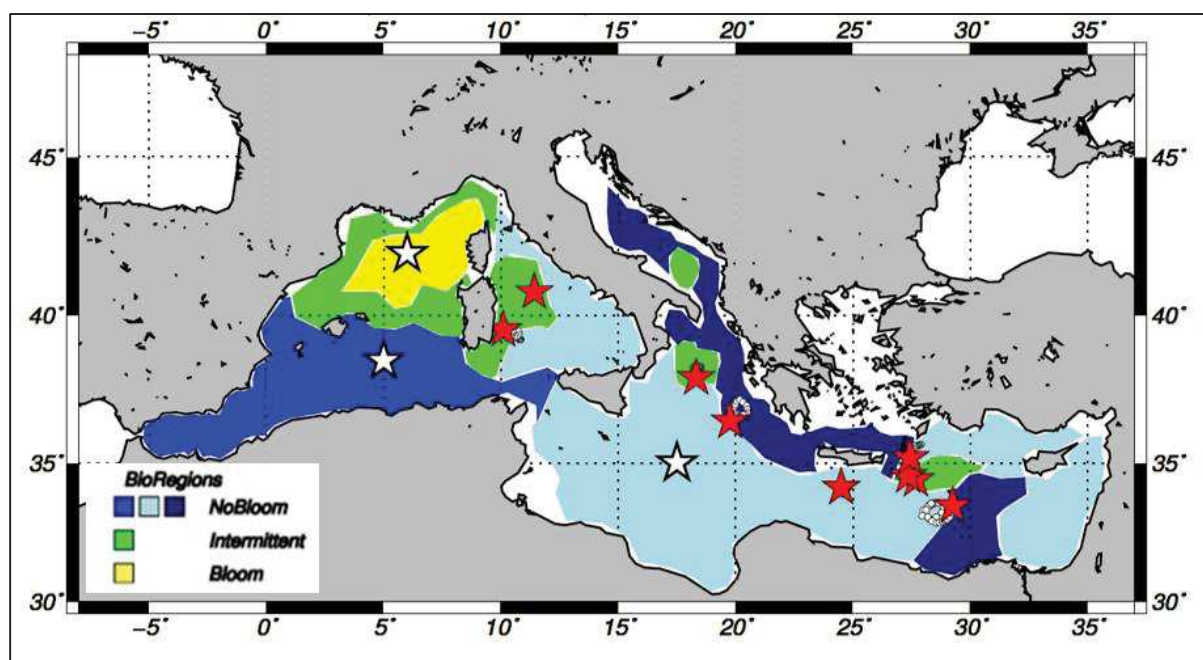


Figure 23 | Deuxième vague de déploiement des flotteurs NAOS. Les étoiles indiquent les flotteurs équipés d'un capteur SUNA.

Ce travail a aussi permis de préciser la stratégie de la seconde vague de déploiement. Ainsi, en montrant que la mesure autonome des  $[\text{NO}_3^-]$  était possible à des concentrations très faibles, ce travail a contribué à renforcer l'effort d'échantillonnage dans le bassin est (8 flotteurs sur 12, Figure 23). Nos résultats ont, de plus, établi que les processus de mésoéchelle étaient très importants dans cette région et nécessitaient de nouvelles investigations pour mieux comprendre la complexité des interactions. A l'issue de ce travail, le sous-bassin tyrrhénien a aussi été choisi comme une zone préférentielle de déploiement. Classée par (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009) comme étant une région « intermittente », nos résultats ne nous ont pas permis d'être concluants dans cette région, en raison d'une série temporelle relativement courte. Le suivi du cycle saisonnier sur d'autres années permettra de savoir si ce régime représente une dynamique à part entière (à mi-chemin entre les dynamiques de type « bloom » et « no bloom »), ou si cette dynamique est le résultat d'une forte variabilité interannuelle (alternance entre les deux dynamiques). Les séries temporelles de la seconde vague de déploiement sont à l'heure actuelle trop courtes pour pouvoir être exploitées, mais devraient permettre, d'ici un an, de préciser certains résultats de ce chapitre.

Ces données, en libre accès ([http://www.oao.obs-vlfr.fr/BD\\_FLOAT/NETCDF/](http://www.oao.obs-vlfr.fr/BD_FLOAT/NETCDF/)), ouvrent aussi de nouvelles perspectives. Elles pourraient par exemple être utilisées pour l'initialisation et/ou la validation des modèles biogéochimiques en Méditerranée, qui sont, à l'heure actuelle, faiblement contraints (Lazzari *et al.*, 2012). Une première comparaison des séries temporelles  $[\text{NO}_3^-]$  haute fréquence avec le modèle biogéochimique multi-paramètres (ECO3M-S) a d'ailleurs déjà été amorcée (Annexe 5).

# CHAPITRE VI

## DISCUSSION GENERALE ET PERSPECTIVES

### Résumé

L'enjeu principal de cette thèse était d'étudier la variabilité temporelle des concentrations en nutriments en Méditerranée, à partir de mesures *in situ*. Les résultats obtenus à partir de l'exploitation de différentes sources de données ont confirmé que différents régimes saisonniers coexistaient. En Méditerranée nord-occidentale, les données de DYFAMED ont fait ressortir une dynamique de type tempéré, confirmée par les données Bio-Argo. Nous avons également mis en évidence des tendances décennales dans les concentrations en nutriments des eaux profondes, résultant probablement des changements climatiques et environnementaux. Toutes les autres zones échantillonnées par les flotteurs ont révélé, *a contrario*, une dynamique subtropicale, observée pour la première fois à partir de mesures *in situ* de nutriments. Les données haute fréquence ont permis une meilleure description des mécanismes saisonniers et le suivi des processus de mésoéchelle, qui se sont avérés particulièrement importants dans le bassin est. Enfin, la perspective majeure de ce travail est une exploitation plus complète des données Bio-Argo, notamment par la prise en compte des autres variables biogéochimiques mesurées (e.g. oxygène, chlorophylle).

# 1. Rappel des enjeux et des résultats principaux

## 1.1. ENJEUX ET OBJECTIFS

La question centrale de cette thèse était d'étudier la variabilité temporelle des nutriments en Méditerranée, actuellement très peu documentée dans la littérature. Les objectifs développés tout au long de ce travail ont été les suivants :

- Décrire les cycles saisonniers des concentrations en nutriments à l'échelle du bassin méditerranéen.
- Etudier la variabilité temporelle des concentrations en nutriments sur des échelles de temps peu explorées : mésoéchelle et variabilité décennale.
- Identifier les processus qui contrôlent la disponibilité des nutriments en surface, et plus particulièrement les mécanismes abiotiques.

Jusqu'à présent, ces questions avaient principalement été abordées par le biais de la modélisation ou à l'échelle climatologique, en raison du manque de données *in situ*. En ce sens, les mesures de nutriments réalisés à la série temporelle marine de DYFAMED (1991-2011) et à la station de mesures atmosphériques du Cap Ferrat constituaient une source d'information unique, qui a servi de point de départ à notre étude.

## 1.2. DE LA MEDITERRANEE NORD-OCCIDENTALE ...

L'exploitation des données de DYFAMED (chapitre II) nous a permis de confirmer la vision classique du fonctionnement du sous-bassin ligure et de décrire précisément le cycle saisonnier des concentrations en nutriments : i) le rôle du mélange hivernal (assimilée à l'enfoncement de la MLD dans notre travail) dans l'approvisionnement des couches de surface a été réaffirmé, mais il s'est avéré impossible à quantifier précisément à partir des données disponibles ; ii) la prise en compte des flux atmosphériques (chapitre III) a permis de souligner l'importance de cette source dans l'apport de nutriments, en surface, du moins en dehors de la période hivernale.

Ce travail a aussi apporté de nouvelles informations : i) concernant la question de la limitation chimique, à l'échelle saisonnière, le N et le P jouent un rôle similaire en hiver et au printemps, alors que le P contrôle vraisemblablement la PP en été et en automne ; ii) des évolutions décennales ont été mises en évidence dans les eaux profondes (+0.23% pour les  $[\text{NO}_3^-]$  et -0.62% pour les  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , sur la période 1991-2011) ; iii) un premier bilan annuel des apports nutritifs a pu être dressé, pour le sous-bassin ligure.

Les apports par mélange hivernal, impossibles à calculer de façon directe, ont été estimés en couplant les mesures *in situ* de DYFAMED avec des simulations numériques de MLD. Ces apports ont été évalués entre 0.2 et  $3.2 \cdot 10^3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le N, et entre 8 et  $140 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le P (période 2010-2013), faisant du mélange hivernal le processus majeur permettant l'approvisionnement des couches de surface en nutriments. Les apports atmosphériques, évalués à  $54 \pm 16 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le N et  $0.75 \pm 0.22 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  pour le P, sont apparus comme étant la seconde source la plus importante.

### 1.3. A LA MEDITERRANEE TOUT ENTIERE ...

Notre travail, restreint dans les chapitres II et III au sous-bassin ligure, avait ensuite pour objectif de s'étendre à l'ensemble du bassin méditerranéen. A cette échelle, la résolution spatio-temporelle des données *in situ* disponibles était largement insuffisante, et l'étude de la variabilité temporelle des concentrations en nutriments aurait été impossible sans l'utilisation des données Bio-Argo. L'acquisition de ces données s'est pourtant révélée problématique en Méditerranée en raison de concentrations très faibles, mais aussi d'une salinité élevée. Une méthode de calibration et de contrôle qualité, spécifiquement développée pour faire face à ces problèmes, a finalement permis d'obtenir des données fiables (chapitre IV). La calibration et l'exploitation de ces données haute résolution (chapitre V) ont constitué l'originalité de cette thèse et ont ouvert de nouvelles perspectives scientifiques.

A l'échelle saisonnière, les données ont confirmé les connaissances actuelles sur le fonctionnement du bassin, à savoir que sur les zones échantillonnées, la Méditerranée nord-occidentale est la seule région où le mélange hivernal permet l'approvisionnement significatif des couches de surface en nutriments. Dans cette zone, le cycle saisonnier observé à DYFAMED a été retrouvé, à la différence notable des valeurs de concentrations mesurées en hiver ( $\sim 6 \mu\text{M}$ , soit 3 fois la valeur climatologique). Ces observations ont corroboré les remarques faites au chapitre II, à savoir la complexité de la relation entre  $[\text{NO}_3^-]$  et MLD, et la difficulté de décrire correctement les processus saisonniers à partir des mesures classiques. Ainsi, en Méditerranée nord-occidentale, les données haute fréquence ont montré que les variations de MLD sont rapides (de l'ordre de quelques jours) et que les apports en nutriments étaient fortement liés au nombre et à la fréquence d'événements, modérant quelque peu l'importance qui est généralement attribuée à la profondeur maximale atteinte par la MLD hivernale (Lavigne *et al.*, 2013). Ces apports ont pu être à nouveau évalués, et ont été estimés de l'ordre de  $0.6\text{-}0.8 \cdot 10^3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  (année 2013-2014, où la valeur maximale de la MLD a atteint  $\sim 250 \text{ m}$ ). Ces résultats sont apparus

cohérents avec les valeurs calculées au chapitre III, obtenues indépendamment à partir de valeurs modélisées de MLD (apport en nitrate de l'ordre de 0.2 et 1.5 mmol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> à DYFAMED, pour des valeurs maximales de MLD de l'ordre de 100 m et 500 m respectivement).

Les données flotteurs ont aussi rendu possible l'étude des processus de plus petite échelle qui sont habituellement difficiles à observer à partir des mesures *in situ*, en raison de leur caractère aléatoire et épisodique. Ces processus apparaissent d'une grande importance dans le contrôle de la disponibilité des nutriments dans la zone euphotique, en particulier dans le bassin est.

## 2. Limite des résultats obtenus

Les limites relatives à chacune des bases de données utilisées dans cette thèse ont déjà été exposées dans les chapitres précédents. Nous rappelons seulement ici quelques contraintes fortes. La limite principale du travail réalisé dans le sous-bassin ligure, à partir des mesures de concentrations en nutriments à DYFAMED, a clairement été le sous-échantillonnage temporel. Par rapport aux processus mis en jeu, ces données n'ont pu donner qu'une vision parcellaire du fonctionnement de la zone et des variabilités saisonnière et intra-saisonnière. Dans les autres zones, le nombre de données *in situ* était même insuffisant pour décrire les cycles saisonniers des concentrations en nutriments. Ce manque d'observations a, en partie, pu être pallié grâce au déploiement de flotteurs (plus de 500 profils). A titre de comparaison, en Méditerranée nord-occidentale, le seul flotteur 017b a réalisé autant de profils en un an que ce qui a pu être réalisé à DYFAMED en dix ans.

D'un autre côté, même si les données flotteurs représentent une avancée majeure dans l'étude des concentrations en nutriments, elles n'en demeurent pas moins réduites, pour l'instant, à la seule mesure des [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], limitant la portée des résultats notamment en ce qui concerne la dynamique de la limitation chimique de la PP (en considérant que le P est l'élément limitant de la PP en Méditerranée, même si cela n'est pas toujours évident (Tanaka *et al.*, 2011; Thingstad *et al.*, 2005). De plus, les séries temporelles des flotteurs utilisées dans le cadre de cette thèse sont représentatives d'un seul cycle annuel (2013-2014), et restreintes à la couche 0-1000m. Enfin, la mesure autonome des [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], même après calibration du capteur, reste entachée d'une importante marge d'erreur (~ 1 µM) nécessitant l'acquisition de données au déploiement, si ce n'est pour la calibration, au moins pour la validation. Les mesures issues des campagnes océanographiques et des flotteurs Bio-Argo ne permettent donc pas de répondre aux



mêmes questions. Cependant, le travail réalisé dans cette thèse montre que ces données sont des sources d'information complémentaires, dont le couplage permet de mieux comprendre les processus biogéochimiques, qui exigent des échelles d'observation de temps et d'espace très larges.

De façon plus générale, dans cette thèse, nous avons aussi uniquement considéré les formes inorganiques des nutriments, qui sont les formes les plus aisément assimilables par le phytoplancton. Les formes organiques, nettement plus délaissées dans la littérature, peuvent pourtant être relativement abondantes dans le milieu marin (e.g. 8% du réservoir d'azote dans les eaux profondes (Antia *et al.*, 1991)), et, dans certaines conditions, être assimilables. Enfin, limités par le temps imparti à cette thèse, nous nous sommes aussi presque exclusivement concentrés sur la description des mécanismes abiotiques qui contrôlent la disponibilité des nutriments. L'étude des nutriments, en tant que telle, prend pourtant tout son intérêt lorsque l'on considère aussi l'activité biologique. A cet égard, quelques aspects ont été développés en conclusion des chapitres, pour analyser les implications des résultats obtenus sur la dynamique du phytoplancton, mais auraient mérité d'être approfondis. En particulier, le couplage des données de nitrate avec les autres variables biogéochimiques mesurées par les flotteurs Bio-Argo ([Chl-a], mais aussi oxygène, coefficient de rétrodiffusion particulière, *etc.*), ouvrent des perspectives prometteuses qui n'ont malheureusement pu être explorées en profondeur.

Dans les paragraphes suivants nous proposons de développer quelques-uns de points ci-dessus. Les analyses présentées sont préliminaires et ne se veulent en aucun cas exhaustives.

### 3. Perspectives

#### 3.1. VARIABILITE INTERANNUELLE DES CYCLES MLD/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]

- **Une étude limitée par les données disponibles**

L'utilisation de données provenant de sources très différentes a rendu possible l'étude de la variabilité temporelle des concentrations en nutriments en Méditerranée, depuis la mésoéchelle jusqu'aux tendances décennales. Entre ces deux extrêmes, la variabilité saisonnière a été particulièrement examinée, alors que la question de la variabilité interannuelle a été quelque peu délaissée, bien qu'elle soit potentiellement importante au vu des mécanismes mis en jeu. La raison principale est que les bases de données classiques sont trop faiblement résolues pour permettre un tel travail sur les concentrations en nutriments, et que les séries temporelles des flotteurs n'ont été

analysées que sur une seule année (2013-2014), période durant laquelle l'ensemble des flotteurs étaient opérationnels.

Parmi les flotteurs exploités dans le chapitre V, deux d'entre eux ont pourtant continué à réaliser des mesures dans le bassin est (le lovbio016c et le lovbio018c) jusqu'à ce qu'ils soient récupérés en juin 2015, lors de la campagne BioArgoMed. En Méditerranée nord-occidentale, même si le lovbio017b a cessé de fonctionner en mai 2014, un autre flotteur, le lovbio068d, a été déployés en juillet 2014. Ce flotteur a été calibré suivant les procédures présentées au chapitre IV, et a permis de maintenir un suivi des  $[\text{NO}_3^-]$  en Méditerranée nord-occidentale, et sur la période 2014-2015. Ainsi, au moment présent, on peut considérer que deux cycles annuels complets sont disponibles, dans trois zones de la Méditerranée (Méditerranée nord-occidentale, sous-bassin ionien et sous-bassin levantin), permettant d'avoir un premier regard sur les données à l'échelle interannuelle.

- **Comparaison des années 2013-2014 et 2014-2015 à partir des données haute fréquence**

En Méditerranée nord-occidentale, le cycle saisonnier est très similaire entre les deux années. On observe, dès décembre et jusqu'à fin mars/début avril, une augmentation des  $[\text{NO}_3^-]$  en surface qui se manifeste par une  $Z_{\text{NO}_3}$  proche de la surface (Figure 24a). Le cycle de la MLD montre aussi de grandes similitudes entre les hivers 2013-2014 et 2014-2015. Les dates de début et fin de la période convective, ainsi que le moment où les MLD sont les plus profondes sont sensiblement les mêmes. Les profondeurs maximales atteintes par les ML sont, en revanche, très différentes, avec des valeurs deux fois plus élevées en 2014-2015 ( $>500$  m) qu'en 2013-2014 ( $\sim 250$  m). En termes d'apport en  $\text{NO}_3^-$  aux eaux de surface, les valeurs calculées en Méditerranée nord-occidentale sont quasiment identiques entre les deux années. Cela tend à confirmer que la durée de la période convective, et donc le nombre d'évènements de mélange, contrôle les injections de nutriments, et que la profondeur annuelle maximale de la MLD n'a qu'un impact très limité.

Dans le sous-bassin ionien, aucune augmentation des  $[\text{NO}_3^-]$  n'est observée en surface au cours des deux années, malgré des valeurs de MLD presque deux fois supérieures en 2014-2015 qu'en 2013-2014 (Figure 24b). La MLD atteint la  $Z_{\text{NO}_3}$  en février 2015, mais cela n'apparaît pas suffisant pour permettre une injection significative de  $\text{NO}_3^-$  en surface. Dans le sous-bassin levantin, la ML est toujours moins profonde que la  $Z_{\text{NO}_3}$  sur l'ensemble de la série temporelle (Figure 24c).

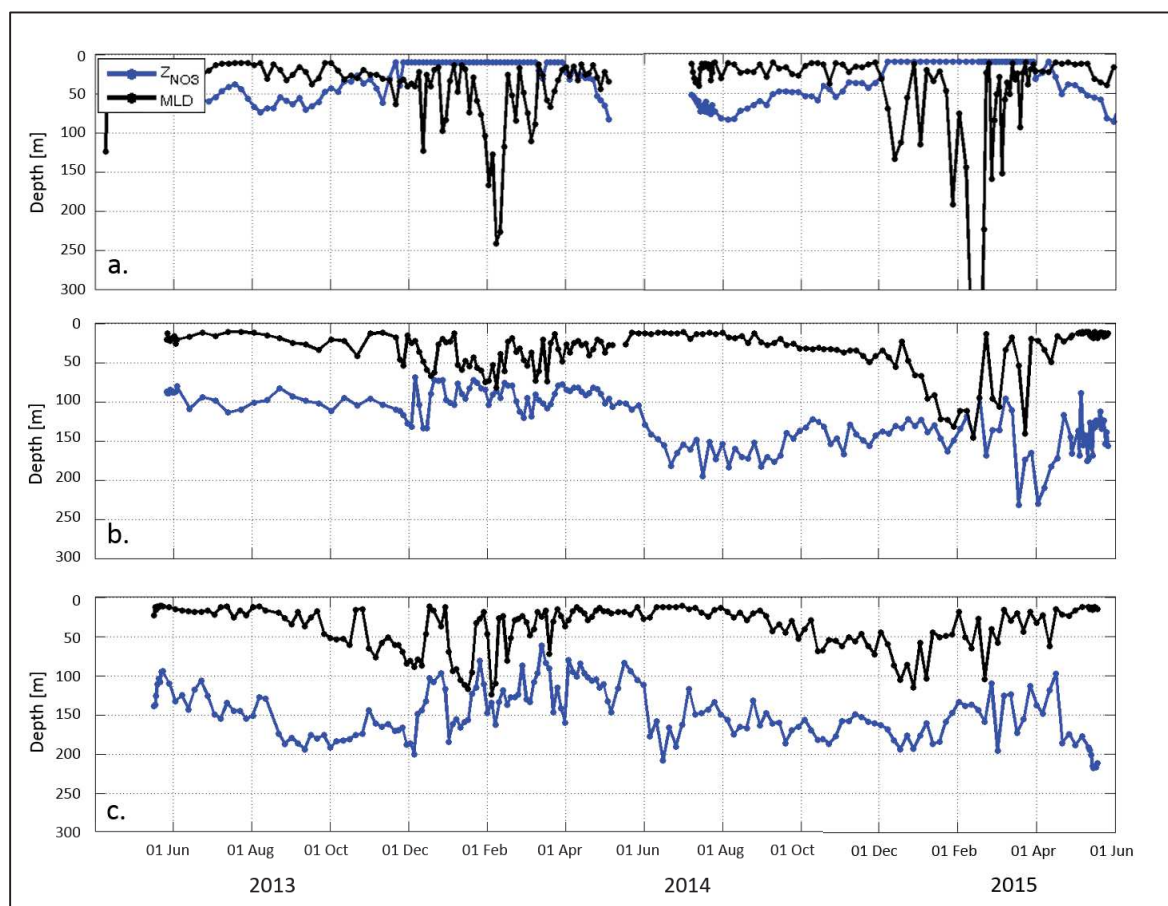


Figure 24 | Série temporelle de la profondeur de la nitracine (isoligne  $1 \mu\text{M}$ ) et de la MLD (critère  $0.03 \text{ kg m}^{-3}$ ) pour les flotteurs a) lovbio017b en Méditerranée nord-occidentale, b) lovbio016c dans le sous-bassin ionien, c) lovbio018c dans le sous-bassin levantin).

Ainsi, les séries temporelles de MLD et de  $Z_{\text{NO}_3}$  sur la période 2014-2015 semblent confirmer les cycles saisonniers mis en évidence sur la période 2013-2014 (chapitre V) et le rôle de la  $Z_{\text{NO}_3}$  dans le contrôle de la dynamique des  $[\text{NO}_3^-]$  en surface. Néanmoins, aucune mesure n'a été réalisée dans le sous-bassin tyrrhénien durant l'hiver 2014-2015. C'est d'autant plus regrettable que cette région est potentiellement susceptible de présenter une très forte variabilité interannuelle. Il a en effet été suspecté au chapitre V que le sous-bassin tyrrhénien pouvait passer d'un régime tempéré à subtropical, mais nous ne pouvons conclure sur ce point. Les flotteurs déployés lors de la seconde vague de déploiement de NAOS (Campagne BioArgoMed) et plus particulièrement ceux du sous-bassin tyrrhénien, seront donc intéressants à suivre, et permettront peut-être de répondre à ces questions.

### 3.2. VERS UNE MEILLEURE COMPREHENSION DES PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES A PETITE ECHELLE

- **La fluorescence de la Chl-a : un proxy de la biomasse phytoplanctonique**

Historiquement, la Chl-a est mesurée à partir d'échantillons d'eau de mer filtrés puis analysés par fluorométrie, spectrophotométrie, ou chromatographie. Même si la [Chl-a] est un paramètre beaucoup plus fréquemment mesuré que les concentrations en nutriments, les mesures *in situ* restent une fois de plus peu nombreuses. Une méthode alternative très largement utilisée consiste à déterminer de façon indirecte la [Chl-a] à partir de mesures bio-optiques (la Chl-a absorbe dans le bleu et réémet dans le rouge (Lorenzen, 1967)). C'est sur le principe de la fluorescence de la Chl-a que sont basés les fluorimètres qui équipent les flotteurs Bio-Argo. Néanmoins, l'utilisation des données en tant que proxies de la biomasse phytoplanctonique requiert un certain nombre de précautions. En particulier, le rapport fluorescence/[Chl-a] n'est pas constant (Falkowski and Kiefer, 1985). Ce rapport dépend, d'une part, des conditions environnementales (éclairage, disponibilité en nutriments (Cullen, 1982)) et, d'autre part, des communautés phytoplanctoniques (Morel and Bricaud, 1981). Une autre source de variabilité dans le rapport fluorescence/[Chl-a] est la photo-protection du phytoplancton dans des conditions d'éclaircement supra-optimales (*non photochemical quenching*, NPQ (Kolber and Falkowski, 1993)). Le NPQ se traduit par une diminution très importante du rapport fluorescence/[Chl-a] en surface. Les données de fluorescence issues des flotteurs Bio-Argo ont donc été calibrées et converties en [Chl-a], en tenant compte des remarques précédentes (voir Article 3).

- **Rôle de la mésoéchelle dans le bassin est**

Une analyse préliminaire des transects de [Chl-a] a été réalisée dans l'article 3 (voir chapitre précédent). Les résultats avaient montré qu'à l'échelle saisonnière, les injections de  $\text{NO}_3^-$  en surface contrôlaient pour une grande part les augmentations de biomasse et le cycle saisonnier du phytoplancton (dynamique tempérée vs subtropicale). Néanmoins, à plus petite échelle, les interactions entre  $[\text{NO}_3^-]$  et [Chl-a] étaient apparues plus complexes, ne permettant pas d'être conclusif sur le rôle des structures cycloniques dans le bassin est. Pour aller plus loin dans l'analyse, les variations de profondeur des nitraclines et des DCM ont été décomposées suivant une composante saisonnière et une composante résiduelle, en utilisant un filtre passe-bas (fréquence de coupure 90 jours). Les résultats ont ensuite été comparés aux variations de profondeur d'isopycnes et d'une isolume proche.

Les résultats montrent qu'à l'échelle saisonnière la profondeur du DCM (qui coïncide, en Méditerranée, avec un maximum profond de biomasse (Macías *et al.*, 2014; Mignot *et al.*, 2014)), est associée à la lumière ( $R^2 = 0.80$  et  $0.67$ , respectivement pour les sous-

bassins ionien et levantin) plutôt qu'à la densité ( $R^2 = 0.32$  et  $0.19$ , Figure 25). A plus petite échelle, en revanche, les corrélations sont faibles aussi bien avec la lumière que la densité ( $R^2 < 0.15$ ). Pour ce qui est des  $[\text{NO}_3^-]$ , les coefficients de corrélation confirment les résultats du chapitre V. Les variations de  $Z_{\text{NO}_3}$  sont très dépendantes du champ de densité. Cela est vérifié à l'échelle saisonnière ( $R^2 = 0.70$  et  $0.76$ , respectivement pour les sous-bassins ionien et levantin) mais aussi à haute fréquence, même si les corrélations sont moins bonnes ( $R^2 = 0.35$  et  $0.67$ ). Les corrélations entre les  $Z_{\text{NO}_3}$  et les isolumes sont généralement faibles, du moins largement inférieures aux corrélations avec les isopycnes.

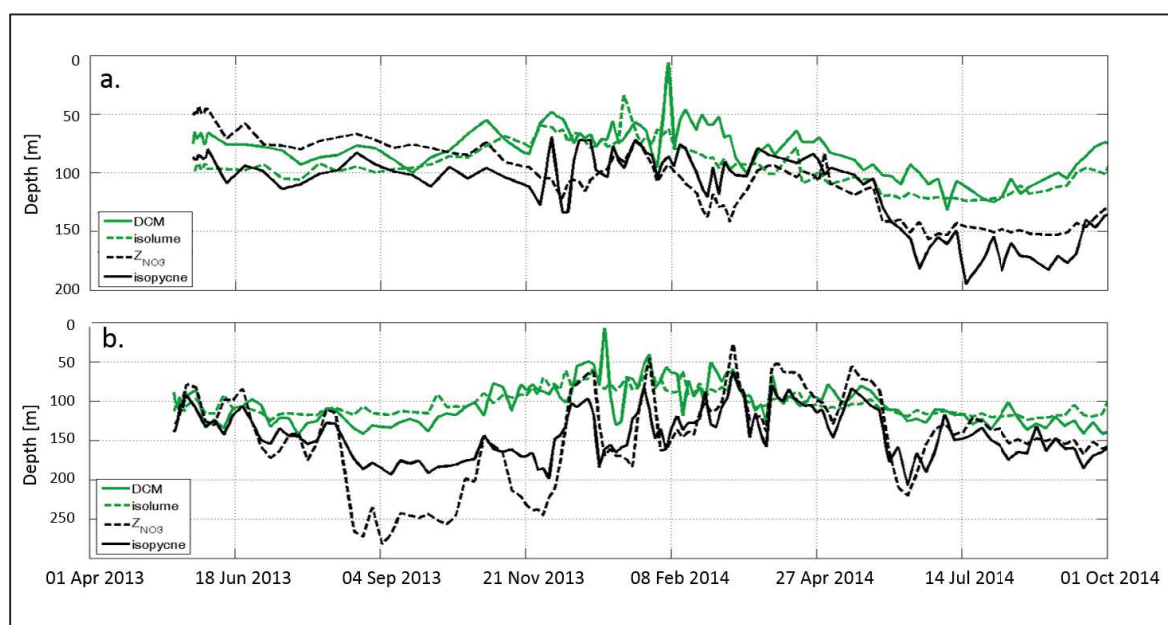


Figure 25 | Série temporelle de la profondeur de la nitracine (isoligne  $1 \mu\text{M}$ ), du DCM, de l'isolume  $3 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , et de l'isopycne  $1028.84$  et  $1028.64 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivement pour les flotteurs a) lovbio016c dans le sous-bassin ionien, b) lovbio018c dans le sous-bassin levantin.

$[\text{NO}_3^-]$  et  $[\text{Chl-a}]$ , qui ne sont *a priori* pas totalement indépendantes l'une de l'autre, ne suivent pas pour autant la même dynamique. Les  $[\text{NO}_3^-]$  sont corrélées au champ de densité, sur des échelles de temps pouvant être assez courtes, alors que la profondeur du DCM est corrélée aux variations saisonnières d'éclairement. Par conséquent, la nitracine et le DCM peuvent ponctuellement entrer en contact, ce qui pourrait favoriser la croissance phytoplanctonique. En effet, même si les valeurs annuelles de  $\text{Chl-a}$  intégrées restent stables dans le bassin est, il est possible d'observer une intensification du DCM correspondant précisément au moment où la nitracine entre en contact avec le DCM (voir figure 12 de l'article 3). Ces événements sont d'autant plus probables que

le DCM est profond, ce qui explique pourquoi les structures cycloniques observées en hiver n'ont pas d'impact significatif sur le phytoplancton.

En résumé, il a été montré au chapitre V que les structures anticycloniques, en augmentant l'écart de profondeur entre le stock profond de  $\text{NO}_3^-$  et le DCM diminuaient l'intensité du DCM. L'analyse réalisée ci-dessus a permis d'explicitier le rôle des structures cycloniques. Il semblerait qu'elles puissent favoriser une augmentation de biomasse en subsurface, seulement si la  $\text{Z}_{\text{NO}_3}$  est capable d'atteindre la profondeur du DCM. A nouveau, les flotteurs Bio-Argo de la deuxième vague de déploiement devraient confirmer ces hypothèses.

### 3.3. LES NUTRIMENTS DANS UN CONTEXTE DE CHANGEMENT CLIMATIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

Depuis les années 1950, on observe sans équivoque un réchauffement sans précédent du climat. L'océan, qui à lui seul stocke près de 90% de l'énergie solaire accumulée, se réchauffe à grande vitesse. Ainsi les eaux de surface (0-75m) se sont réchauffées en moyenne de  $+0.11^\circ\text{C}$  par décennie depuis 1971, et il très probable que ce réchauffement atteigne aussi les couches plus profondes de l'océan (Pachauri *et al.*, 2014). En Méditerranée, il est prévu que le climat se réchauffe et devienne plus sec. Sur la base de ce scénario, (Somot *et al.*, 2006) prévoient un renforcement de la stratification et une diminution de la MLD en hiver, laquelle ne devrait que rarement dépasser 300m dans le Golfe du Lion. Par conséquent, on assisterait à une moindre formation d'eau dense, et un ralentissement de la circulation générale en Méditerranée ce qui pourrait également induire une diminution de l'activité mésoéchelle, directement générée par les instabilités des courants (Larnicol *et al.*, 2002).

De façon générale, une stratification accrue de la colonne d'eau superficielle aurait pour conséquence de diminuer les apports en nutriments par diffusion, lesquels sont déjà très faibles. Le rôle des changements climatiques sur la mésoéchelle, et donc la dynamique des nutriments en subsurface, semble plus difficile à déterminer. Notre travail ne nous permet pas de dire avec suffisamment de certitude si cela aura un impact positif ou négatif sur la PP.

En ce qui concerne la MLD, nos résultats suggèrent qu'une réduction du mélange hivernal ne devrait que faiblement impacter l'approvisionnement des couches de surface en nutriments, dans la plupart des régions méditerranéennes. En effet, même si d'autres éléments sont à prendre en compte (e.g. fréquence des événements), la profondeur maximale atteinte par la MLD hivernale est apparue comme secondaire dans le contrôle de la dynamique des nutriments. Ainsi, dans les zones suivant un régime de type subtropical (région no bloom dans la classification de (D'Ortenzio and



Ribera d'Alcalà, 2009)), les ML hivernales ne sont déjà pas suffisamment profondes pour atteindre les stocks de nutriments, ou alors seulement de façon très épisodique. Une réduction de la MLD ne ferait donc que diminuer la probabilité de tels événements, mais n'aurait *a priori* pas d'impact significatif sur les cycles saisonniers et les bilans annuels de nutriments. Dans le Golfe du Lion (région « bloom », (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009)), où on observe de façon récurrente un apport de nutriments par mélange hivernal, les MLD prévues dans le futur devraient toujours être suffisantes pour atteindre le stock profond de nutriments. Au vu des résultats de cette thèse, une diminution de la profondeur de la MLD telle que prédite par (Somot *et al.*, 2006) ne devrait pas significativement changer la quantité de nutriments apportés en surface. En revanche, la stœchiométrie des apports convectifs pourrait être modifiée, et les rapports N:P augmenter (voir résultats du chapitre III).

Finalement, les seules zones qui pourraient être réellement impactées par une réduction de la MLD en termes d'apport nutritif sont les régions de type « intermittentes » (sous-bassin tyrrhénien, gyre de Rhodes et bordure de la zone de bloom, (D'Ortenzio and Ribera d'Alcalà, 2009)). Ces régions, qui montrent des valeurs intermédiaires de MLD, pourraient progressivement évoluer vers des régions de type « no bloom », en cas d'une réduction sévère des MLD hivernales.

Actuellement, les prévisions obtenues par les modèles reflètent principalement les altérations des processus physiques des océans (augmentation de la stratification, réduction de la MLD, ralentissement de la circulation thermohaline). Des changements importants sont pourtant aussi observés dans les apports externes en nutriments. En effet, depuis le début de l'ère industrielle, on a observé une augmentation globale des dépôts atmosphériques (Duce *et al.*, 2008; Mahowald *et al.*, 2008), et les apports en azote pourraient encore augmenter dans les années à venir. De même, les apports fluviaux ont aussi considérablement évolué (e.g. (Ludwig *et al.*, 2009) pour la Méditerranée). Ces changements, associés à la diminution prévue des MLD hivernales pourraient finalement se traduire par des changements dans la disponibilité relative des différents éléments nutritifs, et accroître l'importance relative des apports atmosphériques, en Méditerranée. Le déséquilibre observé entre les concentrations en  $[\text{NO}_3^-]$  et  $[\text{PO}_4^{3-}]$  pourrait augmenter dans les eaux de surface, et provoquer des perturbations des populations phytoplanctoniques et de l'ensemble du réseau trophique.

Pour conclure, nous pouvons donc dire que la perpétuation de projets tels que DYFAMED est d'une importance primordiale pour suivre et appréhender les changements à venir (voir par exemple les travaux de (Marty and Chiavérini, 2010), et les résultats du chapitre II sur les tendances décennales). D'un autre côté, la mise en place progressive d'un réseau mondial d'observation à partir de plates-formes autonomes (e.g. projets Argo, Bio-Argo) permettra de mieux apprécier le rôle et la réponse de l'océan aux changements climatiques. En effet une telle étude exige des observations sur des échelles de temps et d'espace inaccessibles aux méthodes de mesures traditionnelles.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Tests d'hypothèses

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs tests statistiques d'hypothèse ont dû être programmés. Ces tests sont présentés ci-dessous.

### GENERALITES

Un test d'hypothèse permet de se prononcer sur deux situations : une hypothèse dite nulle et une hypothèse alternative. L'hypothèse nulle ( $H_0$ ) correspond généralement à une condition de stationnarité de la série statistique, alors que l'hypothèse alternative ( $H_1$ ) traduit un changement (rupture ou tendance). Deux types d'erreurs sont alors possibles :

- $H_0$  est réfutée alors que  $H_0$  est vraie. C'est le risque de première espèce, de probabilité notée  $\alpha$  ;
- $H_0$  est acceptée alors que  $H_1$  est vraie. C'est le risque de deuxième espèce de probabilité  $\beta$ .

En général, la valeur de  $\alpha$  est prise égale à 5%, c'est-à-dire qu'il y a 5% de chance de rejeter à tort la stationnarité. On définit ensuite la « statistique du test » comme étant la variable de décision. Sa distribution sous l'hypothèse nulle doit être connue. Mathématiquement, cela revient à définir la région d'acceptation du test qui représente un intervalle des valeurs que peut prendre la statistique si l'hypothèse  $H_0$  est vraie. Si  $\alpha=5\%$ , la région d'acceptation du test contient 95% des valeurs possibles si l'hypothèse est vraie. En dehors de cet intervalle, l'hypothèse nulle est statiquement peu probable.

### TESTS SUR LES TENDANCES DE MANN-KENDALL

Le test statistique de Mann-Kendall est un test non paramétrique (c'est-à-dire qu'il ne fait aucune hypothèse sur la distribution sous-jacente des données) réputé robuste. Ce test détermine si la série de données présente une tendance monotone (pas forcément linéaire), et si celle-ci est statistiquement significative. Il est basé sur la statique  $S$  définie comme suit :

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_j - x_i)$$

où  $n$  est le nombre d'observations,  $x_i$  et  $x_j$  les valeurs moyennes des concentrations au fond respectivement pour le profil  $i$  et  $j$ , et tel que  $j > i$ . On définit la statistique centrée réduite  $Z$  :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sigma_s} & \text{if } S > 0 \\ 0 & \text{if } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sigma_s} & \text{if } S < 0 \end{cases}$$

où  $\sigma_s$  est la variance de  $S$  i.e.  $\sigma_s = \sqrt{\left(\frac{n}{18}\right)(n-1)(2n+5)}$

la valeur  $p$  associée donne le degré de significativité du test :

$$p = 2 \cdot \left( 1 - \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{|Z|} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right)$$

Plus celle-ci est faible, plus la tendance observée à de faibles chances d'être obtenue par le hasard.

### TESTS DE RUPTURE EN MOYENNE DE PETTITT

Le test de Pettitt fait partie des tests dits de « rupture en moyenne ». Dans ce cas, on étudie la présence éventuelle d'un changement brutal à un instant inconnu dans la moyenne de la série. On teste l'hypothèse de stationnarité contre celle d'une rupture unique, dont on cherche à évaluer l'instant. Le test de Pettitt est un test non paramétrique, robuste, et dont la contrainte principale est que les données doivent être indépendantes (*i.e.* non corrélées entre elles). Dans la pratique, cela suppose que les masses d'eau soient différentes entre deux instants de mesures. Les expressions mathématiques de la statistique et de la probabilité du test de Pettitt sont données ci-dessous :

$$U_t = \sum_{i=1}^t \sum_{j=t+1}^n \text{sgn}(x_i - x_j)$$

$U_t$  est la statistique du test de Pettitt,  $\text{sgn}(X) = 1$  si  $X > 0$ ,  $\text{sgn}(X) = 0$  si  $X = 0$  et  $\text{sgn}(X) = -1$  si  $X < 0$ . On définit alors  $K$  tel que :

$$K = \max(|U_t|)$$

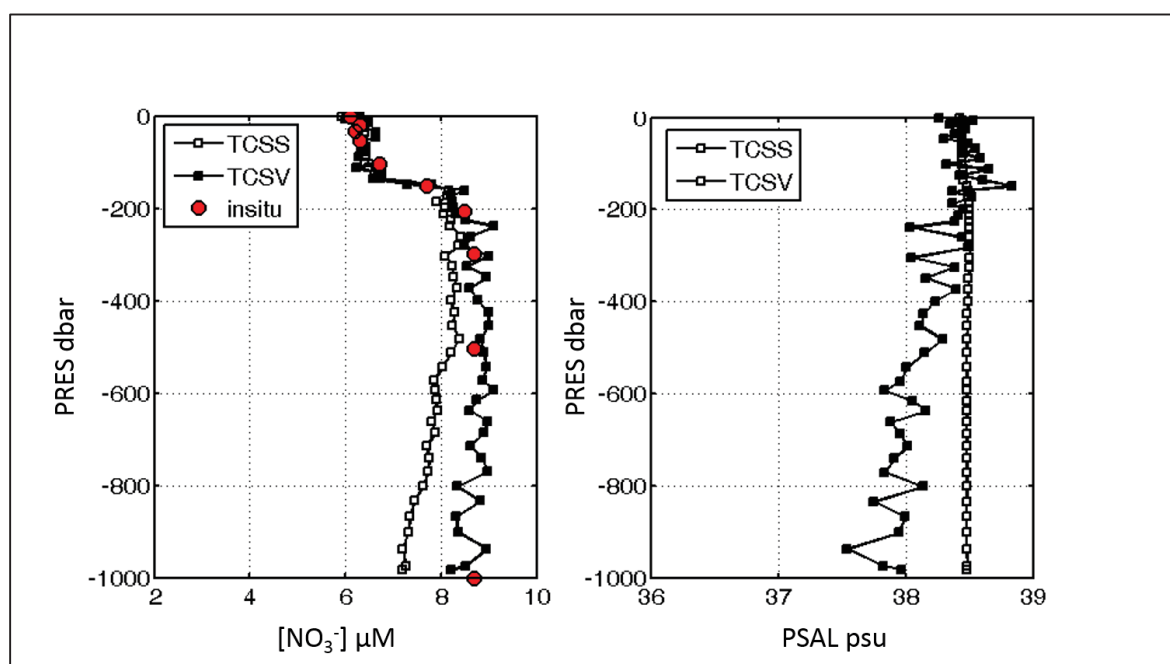
En utilisant la théorie des rangs, Pettitt donne la probabilité de dépassement approximative d'une valeur  $k$  par :

$$\Pr(K > k) \sim 2 \cdot e^{[-6k^2/(n^3+n^2)]}$$



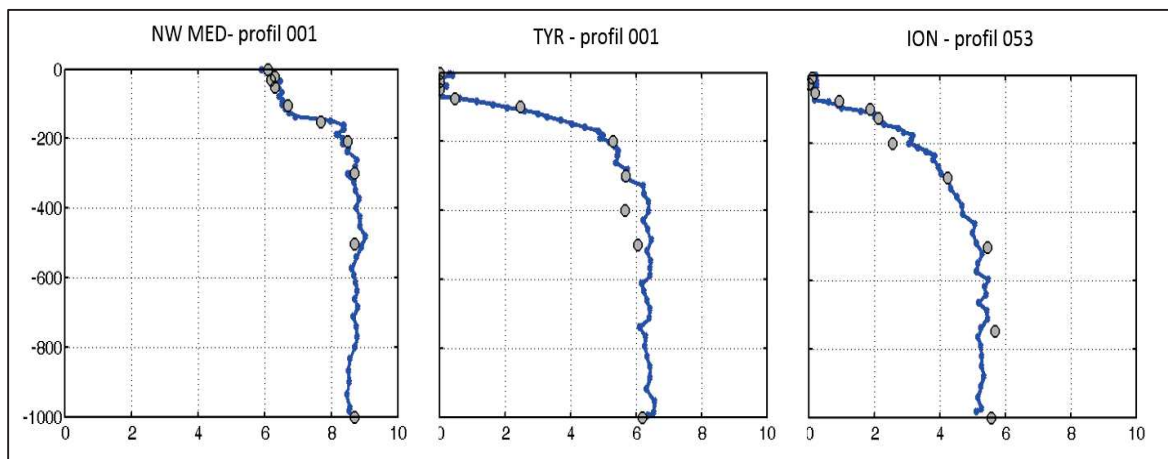
## Annexe 2 : Comparaison des profils $[\text{NO}_3^-]$ obtenus en utilisant les algorithmes TCSS et TCSV

Les profils de  $[\text{NO}_3^-]$  calculés par les algorithmes TCSS et TCSV, qui ne diffèrent que par la prise en compte directe de la salinité, sont comparés. Il apparaît que l'algorithme TCSS sous-estime les  $[\text{NO}_3^-]$  en profondeur par rapport à l'algorithme TCSV et par rapport aux données bouteille (Figure ci-dessous). En contrepartie, on observe une diminution avec la profondeur de la salinité estimée par l'algorithme TCSV, qui ne se retrouve pas dans la salinité réellement mesurée (salinité utilisée dans l'algorithme TCSS). L'erreur faite sur les  $[\text{NO}_3^-]$  dans l'algorithme TCSS est en fait reportée sur l'estimation de la salinité dans l'algorithme TCSV. On peut aussi noter que le bruit de mesure est beaucoup plus faible dans l'algorithme TCSS, à nouveau par la prise en compte directe de la salinité.



Comparaison des profils  $[\text{NO}_3^-]$  re-traité en utilisant les algorithmes TCSS et TCSV (profil 0, flotteur lovbio017b).

### Annexe 3 : Comparaison de profils $[\text{NO}_3^-]$ obtenus par colorimétrie et mesurés par des flotteurs Bio-Argo en Méditerranée.



Comparaison des profils  $[\text{NO}_3^-]$  obtenus par colorimétrie et mesurés par les flotteurs Bio-Argo (données calibrées), (gauche) au déploiement du flotteur lovbio017b - Méditerranée nord-occidentale, (centre) au déploiement du flotteur lovbio039b - sous-bassin tyrrhénien, (droite), après 53 profils, i.e. ~8 mois de mesures pour le flotteur lovbio016c - sous-bassin ionien.

## Annexe 4 : Sous-estimation de la MLD par sous-échantillonnage

Les variations de profondeur de MLD sont rapides et de grande amplitude, et peuvent être sous-estimées par une fréquence d'échantillonnage trop faible. Cette erreur a été estimée en considérant une série temporelle journalière de MLD modélisée, au site DYFAMED, sur la période 1995-2008 (Heimbürger *et al.*, 2013). En notant  $MLD_{REF}$  cette série temporelle, et en considérant une fréquence d'échantillonnage ( $n$ ), nous avons ensuite créé  $n$  sous-séries de  $MLD$ , telles que :

$$\forall i \in \llbracket 1 ; n \rrbracket \quad \& \quad \forall t \in \llbracket 0 ; tf - n \rrbracket$$

$$MLD_i(t) = MLD_{REF}(i + nt)$$

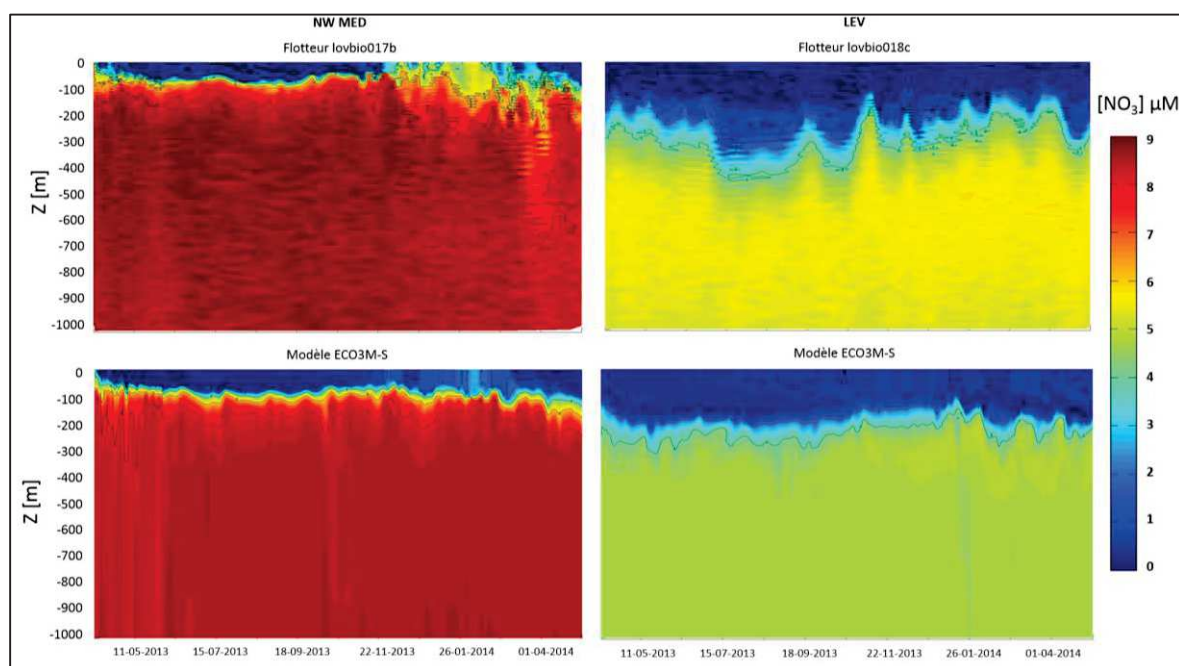
avec  $MLD_{REF}$  définie sur  $\llbracket 0 ; tf \rrbracket$ , et  $MLD_i(t)$  les  $n$  séries temporelle de  $MLD$  qu'il est possible de déterminer à partir de  $MLD_{REF}$ , en changeant la valeur initiale. Dans chaque intervalle de temps consécutif de durée  $n$ , il existe ainsi  $i$  uniques valeurs de  $MLD_i(t)$  et  $n$  valeurs de  $MLD_{REF}$ . On note  $MLD_{max}$  la valeur maximale de la  $MLD_{REF}(t)$  dans chaque intervalle. L'erreur moyenne qui est faite sur la valeur de la  $MLD$  en considérant une série temporelle de fréquence  $n$ , par rapport à la série de référence, est ensuite estimée en calculant la moyenne des écarts entre les  $MLD_i(t)$  et les  $MLD_{max}$ , sur chaque intervalle :

$$\sum_{t=1}^{\left\lfloor \frac{tf-n}{n} \right\rfloor} \left\{ \sum_{i=1}^n \left\{ (MLD_i(t) - MLD_{max}(t))/n \right\} / \left\lfloor \frac{tf-n}{n} \right\rfloor \right\}$$

Sur la base de la MLD modélisée à DYFAMED, les résultats montrent qu'en moyenne la MLD est sous-estimée de 18% en considérant une fréquence d'échantillonnage à 5 jours et de 13% à 3 jours.

## Annexe 5 : Comparaison des données flotteurs avec le modèle ECO3M-S

Le champ de  $[\text{NO}_3^-]$  obtenu par le modèle ECO3M-S a été extrait aux dates et positions des flotteurs lovbio017b (Méditerranée nord-occidentale) et lovbio018c (sous-bassin levantin). La comparaison des données montre que les cycles saisonniers sont bien reproduits dans le modèle. Globalement, les concentrations en  $[\text{NO}_3^-]$  sont du même ordre de grandeur, avec des valeurs en profondeur concordantes (Figure ci-dessous). Les différences les plus importantes sont observées au niveau du gradient. Le modèle surestime la profondeur de la  $Z_{\text{NO}_3}$  en Méditerranée nord-occidentale, et sous-évalue l'impact des structures de mésoéchelle, dans le sous-bassin levantin. En Méditerranée nord-occidentale, on remarque aussi que l'augmentation hivernale de nitrate en surface, est inférieure d'environ  $2 \mu\text{M}$  dans le modèle par rapport à ce qui est mesuré par le flotteur.



Comparaison des transects  $[\text{NO}_3^-]$  mesurées par les flotteurs et estimés par le modèle ECO3M-S. A gauche en Méditerranée nord-occidentale. A droite dans le sous-bassin levantin.

# BIBLIOGRAPHIE

- Alkire, M. B., et al. (2012), estimates of net community production and export using high-resolution, Lagrangian measurements of O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and POC through the evolution of a spring diatom bloom in the North Atlantic, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 64, 157-174, doi:10.1016/j.dsr.2012.01.012.
- Andersen, V., and L. Prieur (2000), One-month study in the open NW Mediterranean Sea (DYNAPROC experiment, May 1995): overview of the hydrobiogeochemical structures and effects of wind events, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(3), 397-422.
- Anderson, L. A. (1995), On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(9), 1675-1680.
- Antia, N. J., P. Harrison, and L. Oliveira (1991), The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology and ecology, *Phycologia*, 30(1), 1-89.
- Arai, R., N. Nishiyama, N. Nakatani, and T. Okuno (2008), Measurement Method of Nutrient using Principal Component Regression, paper presented at OCEANS 2008-MTS/IEEE Kobe Techno-Ocean, IEEE.
- Astraldi, M., G. Gasparini, A. Vetrano, and S. Vignudelli (2002), Hydrographic characteristics and interannual variability of water masses in the central Mediterranean: a sensitivity test for long-term changes in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(4), 661-680.
- Baturin, G. (2003), Phosphorus cycle in the ocean, *Lithology and Mineral Resources*, 38(2), 101-119.
- Behrenfeld, M. J., A. J. Bale, Z. S. Kolber, J. Aiken, and P. G. Falkowski (1996), Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean.
- Berland, B., D. Bonin, and S. Maestrini (1980), Azote ou phosphore? Considérations sur le "paradoxe nutritionnel" de la mer Méditerranée, *Oceanologica Acta*, 3(1), 135-141.
- Berner, E. K., and R. A. Berner (1987), *Global water cycle: geochemistry and environment*, Prentice-Hall.
- Béthoux, J. (1979), Budgets of the Mediterranean Sea-Their dependance on the local climate and on the characteristics of the Atlantic waters, *Oceanologica acta*, 2(2), 157-163.
- Béthoux, J., and B. Gentili (1994), The Mediterranean Sea, a test area for marine and climatic interactions, in *Ocean processes in climate dynamics: global and Mediterranean examples*, edited, pp. 239-254, Springer.
- Béthoux, J., B. Gentili, P. Morin, E. Nicolas, C. Pierre, and D. Ruiz-Pino (1999), The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic, *Progress in Oceanography*, 44(1), 131-146.
- Béthoux, J., P. Morin, C. Madec, and B. Gentili (1992), Phosphorus and nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(9), 1641-1654.
- Béthoux, J. P., and G. Copin-Montégut (1986), Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea, *Limnology and Oceanography*, 31(6), 1353-1358.



- Bonnet, S., O. Grosso, and T. Moutin (2011), Planktonic dinitrogen fixation along a longitudinal gradient across the Mediterranean Sea during the stratified period (BOUM cruise), *Biogeosciences*, 8(8), 2257-2267.
- Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine (2004), Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1), n/a-n/a, doi:10.1029/2003gb002034.
- Brainerd, K. E., and M. C. Gregg (1995), Surface mixed and mixing layer depths, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42(9), 1521-1543.
- Brink, K., D. Halpern, A. Huyer, and R. Smith (1983), The physical environment of the Peruvian upwelling system, *Progress in Oceanography*, 12(3), 285-305.
- Bronk, D. A. (2002), Dynamics of DON, *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 153-247.
- Brzezinski, M. A. (1985), The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables, *Journal of Phycology*, 21(3), 347-357.
- Buck, R., S. Singhadeja, and L. Rogers (1954), Ultraviolet absorption spectra of some inorganic ions in aqueous solutions, *Analytical Chemistry*, 26(7), 1240-1242.
- Capone, D. G., J. A. Burns, J. P. Montoya, A. Subramaniam, C. Mahaffey, T. Gunderson, A. F. Michaels, and E. J. Carpenter (2005), Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19(2).
- Cardin, V., and M. Gačić (2003), Long-term heat flux variability and winter convection in the Adriatic Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 108(C9).
- Castro, P., and M. E. Huber (1997), *Marine Biology*. Wm. C, edited, Brown Publishers.
- Christodoulaki, S., G. Petihakis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, K. Tsiaras, and G. Triantafyllou (2013), Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics, *Journal of Marine Systems*, 109, 78-93.
- Civitarese, G., M. Gačić, M. Lipizer, and G. Eusebi Borzelli (2010), On the impact of the Bimodal Oscillating System (BiOS) on the biogeochemistry and biology of the Adriatic and Ionian Seas (Eastern Mediterranean), *Biogeosciences*, 7(12), 3987-3997.
- Clark, L. L., E. D. Ingall, and R. Benner (1998), Marine phosphorus is selectively remineralized, *Nature*, 393(6684), 426-426.
- Collos, Y., F. Mornet, A. Sciandra, N. Waser, A. Larson, and P. Harrison (1999), An optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures, *Journal of Applied Phycology*, 11(2), 179-184.
- Copin-Montégut, G., and B. Avril (1993), Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(10), 1963-1972.
- Coste, B., P. Le Corre, and H. J. Minas (1988), Re-evaluation of the nutrient exchanges in the Strait of Gibraltar, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(5), 767-775.

- Cotner, J., J. Ammerman, E. Peele, and E. Bentzen (1997), Phosphorus-limited bacterioplankton growth in the Sargasso Sea, *Aquatic Microbial Ecology*, 13(2), 141-149.
- Crise, A., J. Allen, J. Baretta, G. Crispi, R. Mosetti, and C. Solidoro (1999), The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing, *Progress in Oceanography*, 44(1), 219-243.
- Crise, A., G. Crispi, and E. Mauri (1998), A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the Mediterranean Sea: Part I. Model implementation and numerical results, *Journal of Marine Systems*, 18(1), 287-312.
- Crispi, G., R. Mosetti, C. Solidoro, and A. Crise (2001), Nutrients cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime, *Ecological Modelling*, 138(1), 101-114.
- Crombet, Y., K. Leblanc, B. Queguiner, T. Moutin, P. Rimmelin, J. Ras, H. Claustre, N. Leblond, L. Oriol, and M. Pujo-Pay (2011), Deep silicon maxima in the stratified oligotrophic Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 8, 459-475.
- Cullen, J. J. (1982), The deep chlorophyll maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll a, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(5), 791-803.
- Cullen, J. J., P. J. Franks, D. M. Karl, and A. Longhurst (2002), Physical influences on marine ecosystem dynamics, *The sea*, 12, 297-336.
- Cushing, D. (1971), Upwelling and the production of fish, *Advances in marine biology*, 9, 255-334.
- D'Ortenzio, F., D. Iudicone, C. de Boyer Montégut, P. Testor, D. Antoine, S. Marullo, R. Santoleri, and G. Madec (2005), Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles, *Geophysical Research Letters*, 32(12).
- D'Ortenzio, F., S. Le Reste, H. Lavigne, F. Besson, H. Claustre, L. Coppola, A. Dufour, V. Dutreuil, A. Laes, and E. Leymarie (2012), Autonomously profiling the nitrate concentrations in the ocean: the Pronuts project, *Mercator Ocean-CORIOLIS Quarterly Newsletter*(45), 8-11.
- D'Ortenzio, F., and M. Ribera d'Alcalà (2009), On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis, *Biogeosciences*, 6(2), 139-148.
- D'Ortenzio, F., and L. Prieur (2010), The upper mixed layer, *Life in the Mediterranean Sea: A look at habitat changes*, edited by: Noga Stambler, Nova Science Publisher, 127-156.
- de Boyer Montégut, C., G. Madec, A. S. Fischer, A. Lazar, and D. Iudicone (2004), Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978-2012), 109(C12).
- Diaz, F., P. Raimbault, B. Boudjellal, N. Garcia, and T. Moutin (2001), Early spring phosphorus limitation of primary productivity in a NW Mediterranean coastal zone (Gulf of Lions), *Marine Ecology Progress Series*, 211, 51-62.
- Dolan, J., T. Thingstad, and F. Rassoulzadegan (1995), Phosphate transfer between microbial size-fractions in Villefranche Bay (NW Mediterranean Sea), France in autumn 1992, *Ophelia*, 41(1), 71-85.
- Drifters, N.-S. (2003), Observing the ocean with autonomous and Lagrangian platforms and sensors (ALPS): The role of ALPS in sustained ocean observing systems, *Oceanography*, 16(4).

- Duce, R., J. LaRoche, K. Altieri, K. Arrigo, A. Baker, D. Capone, S. Cornell, F. Dentener, J. Galloway, and R. Ganeshram (2008), Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean, *science*, 320(5878), 893-897.
- Dugdale, R., and J. Goering (1967), Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity, *Limnol. Oceanogr*, 12(2), 196-206.
- Durrieu de Madron, X., C. Guieu, R. Sempéré, P. Conan, D. Cossa, F. D'Ortenzio, C. estournel, F. Gazeau, C. Rabouille, and L. Stemann (2011), Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, *Progress in Oceanography*, 91(2), 97-166.
- Dyhrman, S. T., C. R. Benitez-Nelson, E. D. Orchard, S. T. Haley, and P. J. Pellechia (2009), A microbial source of phosphonates in oligotrophic marine systems, *Nature Geoscience*, 2(10), 696-699.
- Falkowski, P., and D. A. Kiefer (1985), Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: relationship to photosynthesis and biomass, *Journal of Plankton Research*, 7(5), 715-731.
- Falkowski, P. G., D. Ziemann, Z. Kolber, and P. K. Bienfang (1991), Role of eddy pumping in enhancing primary production in the ocean.
- Fanning, K. A. (1992), Nutrient provinces in the sea: concentration ratios, reaction rate ratios, and ideal covariation, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 97(C4), 5693-5712.
- Fuda, J., C. Millot, I. Taupier-Letage, U. Send, and J. Bocognano (2000), XBT monitoring of a meridian section across the western Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(11), 2191-2218.
- Gačić, M., G. Civitarese, S. Miserocchi, V. Cardin, A. Crise, and E. Mauri (2002), The open-ocean convection in the Southern Adriatic: a controlling mechanism of the spring phytoplankton bloom, *Continental Shelf Research*, 22(14), 1897-1908.
- Garcia, H., R. Locarnini, T. Boyer, J. Antonov, M. Zweng, O. Baranova, and D. Johnson (2010), World Ocean Atlas 2009, Volume 4: Nutrients (phosphate, nitrate, and silicate). (S. Levitus, ed.) NOAA Atlas NESDIS 71, US Government Printing Office. Washington, DC 398 pp, edited.
- Garrett, C., and W. Munk (1972), Oceanic mixing by breaking internal waves, paper presented at Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, Elsevier.
- Gill, A. E. (1982), *Atmosphere-ocean dynamics*, Academic press.
- Goldman, J. C., J. J. McCarthy, and D. G. Peavey (1979), Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic waters.
- Gruber, N. (2008), The marine nitrogen cycle: overview and challenges, *Nitrogen in the marine environment*, 1-50.
- Guerzoni, S., R. Chester, F. Dulac, B. Herut, M.-D. Loýe-Pilot, C. Measures, C. Migon, E. Molinaroli, C. Moulin, and P. Rossini (1999), The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, *Progress in Oceanography*, 44(1), 147-190.
- Guieu, C., S. Bonnet, T. Wagener, and M. D. Loýe-Pilot (2005), Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?, *Geophysical Research Letters*, 32(19).
- Guieu, C., F. Dulac, C. Ridame, and P. Pondaven (2014a), Introduction to project DUNE, a DUST experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem, *Biogeosciences*, 11(2), 425-442.

- Guieu, C., C. Ridame, E. Pulido-Villena, M. Bressac, K. Desboeufs, and F. Dulac (2014b), Impact of dust deposition on carbon budget: a tentative assessment from a mesocosm approach, *Biogeosciences*, 11(19), 5621-5635.
- Halm, H., P. Lam, T. G. Ferdelman, G. Lavik, T. Dittmar, J. LaRoche, S. D'Hondt, and M. M. Kuypers (2012), Heterotrophic organisms dominate nitrogen fixation in the South Pacific Gyre, *The ISME journal*, 6(6), 1238-1249.
- Hecky, R., and P. Kilham (1988), Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment<sup>1</sup>, *Limnology and Oceanography*, 33(4part2), 796-822.
- Heimbürger, L.-E., H. Lavigne, C. Migon, F. D'Ortenzio, C. estournel, L. Coppola, and J.-C. Miquel (2013), Temporal variability of vertical export flux at the DYFAMED time-series station (Northwestern Mediterranean Sea), *Progress in Oceanography*, 119, 59-67.
- Herut, B., M. D. Krom, G. Pan, and R. Mortimer (1999), Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact, *Limnology and Oceanography*, 44(7), 1683-1692.
- Herut, B., T. Zohary, M. Krom, R. F. C. Mantoura, P. Pitta, S. Psarra, F. Rassoulzadegan, T. Tanaka, and T. F. Thingstad (2005), Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(22), 3024-3040.
- Holligan, P., R. Pingree, and G. Mardell (1985), Oceanic solitons, nutrient pulses and phytoplankton growth, *Nature*, 314(6009), 348-350.
- Houpert, L., P. Testor, X. Durrieu de Madron, S. Somot, F. D'Ortenzio, C. estournel, and H. Lavigne (2015), Seasonal cycle of the mixed layer, the seasonal thermocline and the upper-ocean heat storage rate in the Mediterranean Sea derived from observations, *Progress in Oceanography*, 132(0), 333-352, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2014.11.004>.
- Huertas, I. E., A. F. Ríos, J. García-Lafuente, G. Navarro, A. Makaoui, A. Sánchez-Román, S. Rodríguez-Galvez, A. Orbi, J. Ruíz, and F. F. Pérez (2012), Atlantic forcing of the Mediterranean oligotrophy, *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2).
- Ibello, V., C. Cantoni, S. Cozzi, and G. Civitarese (2010), First basin-wide experimental results on N<sub>2</sub> fixation in the open Mediterranean Sea, *Geophysical Research Letters*, 37(3).
- Ingri, N. (1978), Aqueous silicic acid, silicates and silicate complexes, paper presented at Biochemistry of Silicon and Related Problems, Springer.
- James, R. (2005), *Marine biogeochemical cycles*, Butterworth-Heinemann.
- Johnson, K.S. (2014), Processing Argo Nitrate Data at the DAC Level Version 0.2. Document produced in response to action item 11 from the first Bio-Argo Data Management meeting in Hyderabad, India (November 12-13, 2012).
- Johnson, K. S., W. M. Berelson, E. Boss, Z. Chase, H. Claustre, S. R. Emerson, N. Gruber, A. Kortzinger, M. J. Perry, and S. C. Riser (2009), Observing biogeochemical cycles at global scales with profiling floats and gliders prospects for a global array, *Oceanography*, 22(3), 216.

- Johnson, K. S., and L. J. Coletti (2002), In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(7), 1291-1305.
- Johnson, K. S., L. J. Coletti, H. W. Jannasch, C. M. Sakamoto, D. D. Swift, and S. C. Riser (2013), Long-term nitrate measurements in the ocean using the In Situ Ultraviolet Spectrophotometer: sensor integration into the Apex profiling float, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 30(8), 1854-1866.
- Johnson, K. S., S. C. Riser, and D. M. Karl (2010), Nitrate supply from deep to near-surface waters of the North Pacific subtropical gyre, *Nature*, 465(7301), 1062-1065, doi:10.1038/nature09170.
- Kanakidou, M., R. A. Duce, J. M. Prospero, A. R. Baker, C. Benitez-Nelson, F. J. Dentener, K. A. Hunter, P. S. Liss, N. Mahowald, and G. S. Okin (2012), Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3).
- Kanakidou, M., N. Mihalopoulos, T. Kindap, U. Im, M. Vrekoussis, E. Gerasopoulos, E. Dermizaki, A. Unal, M. Koçak, and K. Markakis (2011), Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 45(6), 1223-1235.
- Karl, D., A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D. Sigman, and L. Stal (2002), *Dinitrogen fixation in the world's oceans*, Springer.
- Karl, D. M., R. M. Letelier, K. Rikman, and R. Letelier (2008), Nitrogen fixation-enhanced carbon sequestration in low nitrate, low chlorophyll seascapes, *Mar Ecol Prog Ser*, 364, 257-268.
- Kendall, M. (1975), *Multivariate analysis*, Charles Griffin.
- Kirchman, D. L. (2000), Uptake and regeneration of inorganic nutrients by marine heterotrophic bacteria, *Microbial ecology of the oceans*, 261-288.
- Klausmeier, C. A., E. Litchman, T. Daufresne, and S. A. Levin (2004), Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton, *Nature*, 429(6988), 171-174.
- Klein, B., W. Roether, B. B. Manca, D. Bregant, V. Beitzel, V. Kovacevic, and A. Luchetta (1999), The large deep water transient in the Eastern Mediterranean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(3), 371-414.
- Kolber, Z., and P. G. Falkowski (1993), Use of active fluorescence to estimate phytoplankton photosynthesis in situ, *Limnology and Oceanography*, 38(8), 1646-1665.
- Körtzinger, A., W. Koeve, P. Kähler, and L. Mintrop (2001), C: N ratios in the mixed layer during the productive season in the northeast Atlantic Ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(3), 661-688.
- Kress, N., and B. Herut (2001), Spatial and seasonal evolution of dissolved oxygen and nutrients in the Southern Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea): chemical characterization of the water masses and inferences on the N: P ratios, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(11), 2347-2372.
- Kress, N., B. B. Manca, B. Klein, and D. Deponte (2003), Continuing influence of the changed thermohaline circulation in the eastern Mediterranean on the distribution of dissolved oxygen and nutrients: Physical and chemical characterization of the water masses, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 108(C9).



- Krishnamurthy, A., J. K. Moore, N. Mahowald, C. Luo, and C. S. Zender (2010), Impacts of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005–2012), 115(G1).
- Krishnamurthy, A., J. K. Moore, C. S. Zender, and C. Luo (2007), Effects of atmospheric inorganic nitrogen deposition on ocean biogeochemistry, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005–2012), 112(G2).
- Krom, M., S. Brenner, N. Kress, A. Neori, and L. Gordon (1992), Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(3), 467-480.
- Krom, M., K. Emeis, and P. Van Cappellen (2010), Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, *Progress in Oceanography*, 85(3), 236-244.
- Krom, M., B. Herut, and R. Mantoura (2004), Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation, *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1582-1592.
- Krom, M., N. Kress, and K. Fanning (2014), Silica cycling in the ultra-oligotrophic eastern Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 11(15), 4211-4223.
- Larnicol, G., N. Ayoub, and P.-Y. Le Traon (2002), Major changes in Mediterranean Sea level variability from 7 years of TOPEX/Poseidon and ERS-1/2 data, *Journal of Marine Systems*, 33, 63-89.
- Larnicol, G., P. Y. Le Traon, N. Ayoub, and P. De Mey (1995), Mean sea level and surface circulation variability of the Mediterranean Sea from 2 years of TOPEX/POSEIDON altimetry, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 100(C12), 25163-25177.
- Lavezza, R., L. Dubroca, F. Conversano, D. Ludicone, N. Kress, B. Herut, G. Civitarese, A. Cruzado, D. Lefevre, and K. Souvermezoglou (2011), Compilation of Quality Controlled Nutrient Profiles from the Mediterranean Sea.
- Lavigne, H., F. D'Ortenzio, C. Migon, H. Claustre, P. Testor, M. R. d'Alcalà, R. Lavezza, L. Houpert, and L. Prieur (2013), Enhancing the comprehension of mixed layer depth control on the Mediterranean phytoplankton phenology, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(7), 3416-3430, doi:10.1002/jgrc.20251.
- Lazzari, P., C. Solidoro, V. Ibello, S. Salon, A. Teruzzi, K. Béranger, S. Colella, and A. Crise (2012), Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the Mediterranean Sea: a modelling approach, *Biogeosciences*, 9(1), 217-233.
- Ledwell, J. R., D. J. McGillicuddy, and L. A. Anderson (2008), Nutrient flux into an intense deep chlorophyll layer in a mode-water eddy, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10), 1139-1160.
- Legendre, L., and M. Gosselin (1989), New production and export of organic matter to the deep ocean: consequences of some recent discoveries, *Limnology and Oceanography*, 34(7), 1374-1380.
- Longhurst, A. R. (2010), *Ecological geography of the sea*, Academic Press.
- López-Jurado, J. L., C. Gonzalez-Pola, and P. Velez-Belchi (2005), Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005, *Geophysical Research Letters*, 32(24).



- Lorenzen, C. J. (1967), Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equation, *Limnology and oceanography*, 12(2), 343-346.
- Ludwig, W., E. Dumont, M. Meybeck, and S. Heussner (2009), River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, *Progress in Oceanography*, 80(3-4), 199-217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001.
- Mace, K. A., N. Kubilay, and R. A. Duce (2003), Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 108(D10).
- Macías, D., A. Stips, and E. Garcia-Gorriz (2014), The relevance of deep chlorophyll maximum in the open Mediterranean Sea evaluated through 3D hydrodynamic-biogeochemical coupled simulations, *Ecological Modelling*, 281, 26-37.
- Mahowald, N., T. D. Jickells, A. R. Baker, P. Artaxo, C. R. Benitez-Nelson, G. Bergametti, T. C. Bond, Y. Chen, D. D. Cohen, and B. Herut (2008), Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4).
- Manca, B., M. Burca, A. Giorgetti, C. Coatanoan, M.-J. Garcia, and A. Iona (2004), Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography, *Journal of marine systems*, 48(1), 83-116.
- Mann, H. B. (1945), Nonparametric tests against trend, *Econometrica: Journal of the Econometric Society*, 245-259.
- Marañén, E., A. Fernández, B. Mourino-Carballido, S. Martinez-Garcia, E. Teira, P. Cermenon, P. Choucino, M. Huete-Ortega, E. Fernández, and A. Calvo-Diaz (2010), Degree of oligotrophy controls the response of microbial plankton to Saharan dust, *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2339-2352.
- Markaki, Z., M. Loýe-Pilot, K. Violaki, L. Benyahya, and N. Mihalopoulos (2010), Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio, *Marine Chemistry*, 120(1), 187-194.
- Martin, J.-M., F. Elbaz-Poulichet, C. Guieu, M.-D. Loýe-Pilot, and G. Han (1989), River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview, *Marine Chemistry*, 28(1), 159-182.
- Marty, J.-C., and J. Chiavérini (2002), Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2017-2030.
- Marty, J.-C., J. Chiavérini, M.-D. Pizay, and B. Avril (2002), Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 1965-1985.
- Marty, J., and J. Chiavérini (2010), Hydrological changes in the Ligurian Sea (NW Mediterranean, DYFAMED site) during 1995–2007 and biogeochemical consequences, *Biogeosciences Discussions*, 7(1), 1377-1406.

- McGillicuddy, D., and A. Robinson (1997), Eddy-induced nutrient supply and new production in the Sargasso Sea, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(8), 1427-1450.
- McGillicuddy, D. J., L. A. Anderson, N. R. Bates, T. Bibby, K. O. Buesseler, C. A. Carlson, C. S. Davis, C. Ewart, P. G. Falkowski, and S. A. Goldthwait (2007), Eddy/wind interactions stimulate extraordinary mid-ocean plankton blooms, *Science*, 316(5827), 1021-1026.
- Mignot, A., H. Claustre, J. Uitz, A. Poteau, F. D'Ortenzio, and X. Xing (2014), Understanding the seasonal dynamics of phytoplankton biomass and the deep chlorophyll maximum in oligotrophic environments: A Bio-Argo float investigation, *Global Biogeochemical Cycles*, 28(8), 856-876.
- Migon, C. (1993), Riverine and atmospheric inputs of heavy metals to the Ligurian Sea, *Science of the total environment*, 138(1), 289-299.
- Migon, C., and V. Sandroni (1999), Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean, *Limnology and Oceanography*, 44(4), 1160-1165.
- Mihalopoulos, N., E. Stephanou, M. Kanakidou, S. Pilitsidis, and P. Bousquet (1997), Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region, *Tellus B*, 49(3), 314-326.
- Millot, C., and I. Taupier-Letage (2005), Circulation in the Mediterranean sea, in *The Mediterranean Sea*, edited, pp. 29-66, Springer.
- Mitchell, B. G., E. A. Brody, O. Holm-Hansen, C. McClain, and J. Bishop (1991), Light limitation of phytoplankton biomass and macronutrient utilization in the Southern Ocean, *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1662-1677.
- Moore, C., M. Mills, K. Arrigo, I. Berman-Frank, L. Bopp, P. Boyd, E. Galbraith, R. Geider, C. Guieu, and S. Jaccard (2013), Processes and patterns of oceanic nutrient limitation.
- Moore, J. K., S. C. Doney, and K. Lindsay (2004), Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4).
- Morel, A., and A. Bricaud (1981), Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(11), 1375-1393.
- Moutin, T. (2000), Cycle biogéochimique du phosphate: rôle dans le contrôle de la production planctonique et conséquences sur l'exportation de carbone de la couche éclairée vers l'océan profond, *Océanis*, 26(4), 643-660.
- Moutin, T., and L. Prieur (2012), Influence of anticyclonic eddies on the Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM cruise), *Biogeosciences*, 9(10), 3827-3855.
- Moutin, T., and P. Raimbault (2002), Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise), *Journal of Marine Systems*, 33, 273-288.
- Nelson, D. M., M. A. Brzezinski, D. E. Sigmon, and V. M. Franck (2001), A seasonal progression of Si limitation in the Pacific sector of the Southern Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(19), 3973-3995.

- Nguyen, V., P. Valenta, and H. Nürnberg (1979), Voltammetry in the analysis of atmospheric pollutants: the determination of toxic trace metals in rain water and snow by differential pulse stripping voltammetry, *Science of the Total Environment*, 12(2), 151-167.
- Niewiadomska, K., H. Claustre, L. Prieur, and F. d'Ortenzio (2008), Submesoscale physical-biogeochemical coupling across the Ligurian current (northwestern Mediterranean) using a bio-optical glider, *Limnology and Oceanography*, 53(5), 2210.
- Nozaki, Y. (1997), A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean, *EOS Transactions*, 78, 221-221.
- Ogura, N., and T. Hanya (1966), Nature of Ultra-violet Absorption of Sea Water, *Nature*, 212(5063), 758-758, doi:10.1038/212758a0.
- Okubo, A. (1971), Horizontal and vertical mixing in the sea, *Impingement of Man on the Oceans*, 89, 68.
- Pachauri, R. K., M. Allen, V. Barros, J. Broome, W. Cramer, R. Christ, J. Church, L. Clarke, Q. Dahe, and P. Dasgupta (2014), Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Peterson, B. J. (1979), Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean, *Nature*, 282, 677-680.
- Pettitt, A. (1979), A non-parametric approach to the change-point problem, *Applied statistics*, 126-135.
- Psarra, S., A. Tselepides, and L. Ignatiades (2000), Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability, *Progress in Oceanography*, 46(2), 187-204.
- Puillat, I., I. Taupier-Letage, and C. Millot (2002), Algerian eddies lifetime can near 3 years, *Journal of Marine Systems*, 31(4), 245-259.
- Pujo-Pay, M., P. Conan, L. Oriol, V. Cornet-Barthaux, C. Falco, J. F. Ghiglione, C. Goyet, T. Moutin, and L. Prieur (2011), Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 8(4), 883-899, doi:10.5194/bg-8-883-2011.
- Redfield, A. C. (1934), *On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton*, University Press of Liverpool.
- Ribera d'Alcalà, M., G. Civitarese, F. Conversano, and R. Lavezza (2003), Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 108(C9).
- Ridame, C., C. Guieu, and S. L'helguen (2013), Strong stimulation of N<sub>2</sub> fixation in oligotrophic Mediterranean Sea: results from dust addition in large in situ mesocosms, *Biogeosciences*, 10(11), 7333-7346.
- Robinson, A., M. Golnaraghi, W. Leslie, A. Artegiani, A. Hecht, E. Lazzoni, A. Michelato, E. Sansone, A. Theocharis, and Ü. Ünlüata (1991), The eastern Mediterranean general circulation: features, structure and variability, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3), 215-240.

- Robinson, A. R. (1983), Overview and summary of eddy science, in *Eddies in marine science*, edited, pp. 3-15, Springer.
- Roemmich, D., G. C. Johnson, S. Riser, R. Davis, J. Gilson, W. B. Owens, S. L. Garzoli, C. Schmid, and M. Ignaszewski (2009), The Argo Program: Observing the global ocean with profiling floats.
- Roemmich, D., S. Riser, R. Davis, and Y. Desaubies (2004), Autonomous profiling floats: Workhorse for broad-scale ocean observations, *Marine Technology Society Journal*, 38(2), 21-29.
- Roether, W., B. B. Manca, B. Klein, D. Bregant, D. Georgopoulos, V. Beitzel, V. Kovačević, and A. Luchetta (1996), Recent changes in eastern Mediterranean deep waters, *Science*, 271(5247), 333-335.
- Roether, W., and R. Schlitzer (1991), Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 15(3), 333-354.
- Sakamoto, C. M., K. S. Johnson, and L. J. Coletti (2009), Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Limnol Oceanogr-Meth*, 7, 132-143.
- Sambrotto, R. N., G. Savidge, C. Robinson, P. Boyd, T. Takahashi, D. M. Karl, C. Langdon, D. Chipman, J. Marra, and L. Codispoti (1993), Elevated consumption of carbon relative to nitrogen in the surface ocean.
- Sandroni, V., and C. Migon (1997), Significance of trace metal medium-range transport in the western Mediterranean, *Science of the total environment*, 196(1), 83-89.
- Sandroni, V., P. Raimbault, C. Migon, N. Garcia, and E. Gouze (2007), Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54(11), 1859-1870.
- Schlitzer, R., W. Roether, H. Oster, H.-G. Junghans, M. Hausmann, H. Johannsen, and A. Michelato (1991), Chlorofluoromethane and oxygen in the Eastern Mediterranean, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38(12), 1531-1551.
- Schott, F., M. Visbeck, U. Send, J. Fischer, L. Stramma, and Y. Desaubies (1996), Observations of deep convection in the Gulf of Lions, northern Mediterranean, during the winter of 1991/92, *Journal of Physical Oceanography*, 26(4), 505-524.
- Schroeder, K., A. Ribotti, M. Borghini, R. Sorgente, A. Perilli, and G. Gasparini (2008), An extensive western Mediterranean deep water renewal between 2004 and 2006, *Geophysical Research Letters*, 35(18).
- Seitzinger, S., J. Harrison, E. Dumont, A. H. Beusen, and A. Bouwman (2005), Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application, *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4).
- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. Böhlke, A. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias, and G. V. Drecht (2006), Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis, *Ecological Applications*, 16(6), 2064-2090.

- Severin, T., P. Conan, X. D. de Madron, L. Houpert, M. Oliver, L. Oriol, J. Caparros, J. Ghiglione, and M. Pujo-Pay (2014), Impact of open-ocean convection on nutrients, phytoplankton biomass and activity, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 94, 62-71.
- Sharples, J., J. F. Tweddle, J. Mattias Green, M. R. Palmer, Y.-N. Kim, A. E. Hickman, P. M. Holligan, C. M. Moore, T. P. Rippeth, and J. H. Simpson (2007), Spring-neap modulation of internal tide mixing and vertical nitrate fluxes at a shelf edge in summer, *Limnology and Oceanography*, 52(5), 1735-1747.
- Siokou-Frangou, I., U. Christaki, M. Mazzocchi, M. Montresor, M. Ribera d'Alcalá, D. Vaqué, and A. Zingone (2010), Plankton in the open Mediterranean Sea: a review, *Biogeosciences*, 7(5), 1543-1586.
- Smith, R. O., H. Bryden, and K. Stansfield (2008), Observations of new western Mediterranean deep water formation using Argo floats 2004? 2006, *Ocean Science*, 4(2), 133-149.
- Somot, S., F. Sevault, and M. Déqué (2006), Transient climate change scenario simulation of the Mediterranean Sea for the twenty-first century using a high-resolution ocean circulation model, *Climate Dynamics*, 27(7-8), 851-879.
- Souvermezoglou, E., E. Hatzigeorgiou, I. Pampidis, and K. Siapsali (1992), Distribution and seasonal variability of nutrients and dissolved-oxygen in the northeastern ionian sea, *Oceanologica acta*, 15(6), 585-594.
- Sterner, R. W., and J. J. Elser (2002), *Ecological stoichiometry: the biology of elements from molecules to the biosphere*, Princeton University Press.
- Strickland, J. D., R. Eppley, and B. R. De Mendiola (1969), Phytoplankton populations, nutrients and photosynthesis in Peruvian coastal waters, *Bol. Inst. Mar. Peru*, 2, 4-45.
- Struglia, M. V., A. Mariotti, and A. Filograsso (2004), River discharge into the Mediterranean Sea: climatology and aspects of the observed variability, *Journal of Climate*, 17(24), 4740-4751.
- Sverdrup, H. U., M. W. Johnson, and R. H. Fleming (1942), *The Oceans: Their physics, chemistry, and general biology*, Prentice-Hall New York.
- Tagliabue, A., J.-B. Sallée, A. R. Bowie, M. Lévy, S. Swart, and P. W. Boyd (2014), Surface-water iron supplies in the Southern Ocean sustained by deep winter mixing, *Nature geoscience*, 7(4), 314-320.
- Tanaka, T., T. Thingstad, U. Christaki, J. Colombet, V. Cornet-Barthaux, C. Courties, J.-D. Grassein, A. Lagaria, J. Nedoma, and L. Oriol (2011), Lack of P-limitation of phytoplankton and heterotrophic prokaryotes in surface waters of three anticyclonic eddies in the stratified Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 8(2), 525-538.
- Taupier-Letage, I. (2008), On the use of thermal images for circulation studies: applications to the Eastern Mediterranean basin, in *Remote sensing of the European Seas*, edited, pp. 153-164, Springer.
- Thingstad, T., M. Krom, R. Mantoura, G. F. Flaten, S. Groom, B. Herut, N. Kress, C. Law, A. Pasternak, and P. Pitta (2005), Nature of phosphorus limitation in the ultraoligotrophic eastern Mediterranean, *Science*, 309(5737), 1068-1071.



- Thingstad, T., and F. Rassoulzadegan (1995), Nutrient limitations, microbial food webs, and biological C-pumps: suggested interactions in a P-limited Mediterranean, *Oceanographic Literature Review*, 42(9).
- Thomas, W. H. (1970), On nitrogen deficiency in tropical pacific oceanic phytoplankton: photosynthetic parameters in poor and rich water, *Limnology and Oceanography*, 15(3), 380-385.
- Toggweiler, J. (1989), Is the downward dissolved organic matter (DOM) flux important in carbon transport, *Productivity of the ocean: present and past*, 65-83.
- Tsimplis, M. N., V. Zervakis, S. A. Josey, E. L. Peneva, M. V. Struglia, E. V. Stanev, A. Theocharis, P. Lionello, P. Malanotte-Rizzoli, and V. Artale (2006), Changes in the oceanography of the Mediterranean Sea and their link to climate variability, *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 4, 227-282.
- Tusseau-Vuillemin, M. H., L. Mortier, and C. Herbaut (1998), Modeling nitrate fluxes in an open coastal environment (Gulf of Lions): Transport versus biogeochemical processes, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 103(C4), 7693-7708.
- Uitz, J., D. Stramski, B. Gentili, F. D'Ortenzio, and H. Claustre (2012), estimates of phytoplankton class-specific and total primary production in the Mediterranean Sea from satellite ocean color observations, *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2).
- Van Cappellen, P. (2003), Biomineralization and global biogeochemical cycles, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54(1), 357-381.
- Volpe, G., V. F. Banzon, R. H. Evans, R. Santoleri, A. J. Mariano, and R. Sciarra (2009), Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilization or artifact?, *Global Biogeochemical Cycles*, 23(3).
- Voss, M., H. W. Bange, J. W. Dippner, J. J. Middelburg, J. P. Montoya, and B. Ward (2013), The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621), 20130121.
- Williams, N. (1998), The Mediterranean beckons to Europe's oceanographers, *Science*, 279(5350), 483-484.
- Williams, R. G., and M. J. Follows (2003), Physical transport of nutrients and the maintenance of biological production, in *Ocean Biogeochemistry*, edited, pp. 19-51, Springer.
- Wu, J., S. W. Chung, L. S. Wen, K. K. Liu, Y. I. L. Chen, H. Y. Chen, and D. M. Karl (2003), Dissolved inorganic phosphorus, dissolved iron, and Trichodesmium in the oligotrophic South China Sea, *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 8-1-8-10.
- Wüst, G. (1961), On the vertical circulation of the Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research*, 66(10), 3261-3271.
- Xing, X., A. Morel, H. Claustre, D. Antoine, F. D'Ortenzio, A. Poteau, and A. Mignot (2011), Combined processing and mutual interpretation of radiometry and fluorimetry from autonomous profiling Bio-Argo floats: Chlorophyll a retrieval, *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 116(C6).



Yilmaz, A., and S. Tuğrul (1998), The effect of cold-and warm-core eddies on the distribution and stoichiometry of dissolved nutrients in the northeastern Mediterranean, *Journal of Marine Systems*, 16(3), 253-268.

Yogev, T., E. Rahav, E. Bar-Zeev, D. Man-Aharonovich, N. Stambler, N. Kress, O. Béjà, M. R. Mulholland, B. Herut, and I. Berman-Frank (2011), Is dinitrogen fixation significant in the Levantine Basin, East Mediterranean Sea?, *Environmental microbiology*, 13(4), 854-871.

Zielinski, O., D. Voß, B. Saworski, B. Fiedler, and A. Körtzinger (2011), Computation of nitrate concentrations in turbid coastal waters using an in situ ultraviolet spectrophotometer, *Journal of Sea Research*, 65(4), 456-460.



## **RESUME | Dynamique des nutriments en Méditerranée : des campagnes océanographiques aux flotteurs Bio-Argo**

La Méditerranée est caractérisée par des concentrations en nutriments parmi les plus faibles au monde, et qui montrent des valeurs décroissantes d'ouest en est. A l'échelle climatologique, le bassin est dominé par un régime subtropical, à l'exception de certaines zones spécifiques, qui présentent une dynamique typique des régions tempérées. Malgré l'importance des nutriments pour ces cycles, on connaît peu de chose sur leur variabilité temporelle car les données disponibles sont souvent insuffisantes à l'échelle du bassin. L'objectif principal de ce travail est d'aborder cette question à différentes échelles de temps. L'exploitation de la série temporelle DYFAMED a d'abord permis de décrire le cycle saisonnier et les tendances décennales des concentrations en nutriments en Méditerranée nord-occidentale. L'analyse des données d'apports atmosphériques de la station du Cap Ferrat a complété ce travail, en évaluant l'importance relative des processus d'approvisionnement en nutriments des eaux de surface. Pour élargir l'étude à l'ensemble du bassin, nous avons par la suite considéré des mesures acquises par des flotteurs Bio-Argo (déployés dans le cadre de l'EQUIPEX NAOS), équipés de capteurs optiques mesurant les concentrations en nitrate (SUNA). Ces flotteurs sont en train de changer fondamentalement la manière dont nous observons les océans, et cette thèse est l'une des premières à documenter cette révolution technologique. Ils ont rendu possible, pour la première fois en Méditerranée, une description des cycles saisonniers des concentrations en nitrate, simultanément en différentes zones du bassin. Ces données ont aussi souligné l'importance de la variabilité temporelle haute fréquence, permettant de réévaluer le rôle de certains processus.

**MOTS CLES** | Méditerranée | Nutriments | Séries temporelles | Flotteurs Bio-Argo | Calibration

## **ABSTRACT | Nutrients dynamics in the Mediterranean Sea: from oceanographic cruises to Bio-Argo floats**

The Mediterranean Sea is characterized by nutrient concentrations among the lowest in the world, and which exhibit decreasing values eastward. At climatological scale, a subtropical-like regime dominates almost the entire basin, except for some areas where temperate like dynamics are found. Despite the importance of nutrients on these cycles, very little is known about their temporal variability, due to the overall data scarcity at basin scale. This work mainly aims to address this issue at various time scales. Data from the DYFAMED time-series were firstly examined, and allowed the description of the seasonal cycle and decadal trends of nutrient concentrations, in the northwestern Mediterranean. The analysis of atmospheric data from the Cap Ferrat station completed this work, and permitted to evaluate the relative contributions of the different processes that provide nutrients in surface. The study was then extended to the whole basin by considering measurements acquired by Bio-Argo floats (deployed in the framework of the NAOS EQUIPEX), equipped with a nitrate sensor (SUNA). These floats are about to fundamentally change the way we observe the ocean, and present work is among the first to document this ongoing technological revolution. They allowed, for the first time in the Mediterranean, the monitoring of seasonal variability of nitrate concentrations, simultaneously in different areas of the basin. This data also highlighted the significance of the high frequency temporal variability, which enables to reevaluate the role of some processes.

**Key words** | Mediterranean | Nutrients | Time-series | Bio-Argo floats | Calibration

---